COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

158050-60

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTE ET UNIÈME.

TROISIÈME PARTIE : NOVEMBRE-DÉCEMBRE 1960

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1960

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 NOVEMBRE 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le Président annonce la mort de Sir **Harold Spencer Jones**, Associé étranger, survenue à Londres, le 3 novembre 1960. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **André Danjon**.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Jean Verne** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, parmi les Académiciens libres, par la mort de M. *Maurice de Broglie.*

M. **Maurice Ponte** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la section des Applications de la science à l'industrie, par la mort de M. *Pierre Chevenard.*

L'Académie est informée :

— du cinquième **Congrès de l'Académie internationale de médecine légale et de médecine sociale**, qui se tiendra à Wien, Autriche, du 22 au 27 mai 1961;

— du septième **Congrès de la Société européenne d'hématologie**, qui aura lieu à Wien, Autriche, du 28 août au 2 septembre 1961.

M. **Albert Vandel** adresse en hommage à l'Académie les trois Mémoires suivants dont il est l'auteur : 1° *L'importance de « l'évolution créatrice » dans la genèse de la pensée moderne*; 2° *Lamarck et Darwin*; 3° *Un humanisme scientifique.*

Les Ouvrages suivants sont déposés, en hommage, à l'Académie :

par M. **André Danjon**, la seconde édition (nouveau tirage) du *Traité de mécanique céleste*, par Félix Tisserand, tomes I et II, pour laquelle il a écrit un *Avertissement.*

par M. **Marcel Delépine**, un volume intitulé : *Mécanismes électroniques en chimie organique*, par Marc Julia, dont il a écrit la *Préface*.

par M. **Henri Humbert**, le tome XVI des *Notulæ systematicæ*, consacré aux *Travaux botaniques dédiés à la mémoire de Henri Perrier de La Bâthie*, 1873-1958, dont il a retracé l'œuvre scientifique.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Robert Courrier** :

— *Notions de cytologie et histologie*, par M. Maurice Chèvremont;

— Les Congrès et colloques de l'Université de Liège. Volume 18. *Métabolisme et synthèse des acides désoxyribonucléiques*. Colloque international tenu à l'Université de Liège du 27 au 30 septembre 1959. (Avec une *introduction* de M. Maurice Chèvremont.)

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Julio Palacios. *Analyse dimensionnelle*. Traduit de l'espagnol par Jean Prévot.

2° Charles Viatte. *L'essentiel des mathématiques*.

3° Mémorial des sciences mathématiques. CXLVI. *Théorie de la dimension dans les anneaux de polynomes*, par M. Paul Jaffard.

4° *Human sex control: A nex approach*, by Wang Chyan-Tzaw.

5° National Museum, Bloemfontein. *Memoir* I. *Prehistory of the Matjes River Rock Shelter*, by J. T. Louw. (Thèse, Orange Free State.)

6° *Contribution à l'étude de l'instabilité en freinage des véhicules automobiles*, par M. Jean Odier. [Ce Mémoire constitue le développement d'une Note parue dans les *Comptes rendus* (1).]

7° *Publicaciones del Museo municipal de ciencias naturales y tradicional de Mar del Plata*. Volumen 1, n° 1.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section d'Astronomie, en remplacement de M. *Georges Darmois*, décédé.

Le nombre des votants étant 71, le scrutin donne les résultats suivants :

M. Jean Coulomb	obtient...........	41	suffrages
M. André Lallemand	»	22	»
M. Fernand Baldet	»	6	»
Bulletins blancs	»	2	»

M. **Jean Coulomb**, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

(1) 249, 1959, p. 878.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur les propriétés physiques des vases profondes de la Méditerranée occidentale.* Note (*) de M. **Jacques Bourcart.**

Une vive controverse s'est élevée récemment dans la Presse à propos de l'immersion éventuelle d'objets pesants dans les eaux de la Méditerranée. Outre quelques affirmations sur la nature et la vitesse des courants profonds, des idées tout à fait gratuites ont été émises sur le comportement, dans ce cas, de la vase des plaines abyssales. Les seuls faits, malheureusement encore très épars, qui ont été recueillis jusqu'ici sur les propriétés physiques des vases sous-marines sont dus aux travaux de la Station océanographique de Villefranche. Pour permettre des affirmations certaines, il serait nécessaire d'entreprendre une étude systématique dans ce sens du fond sous-marin, étude qui a été, jusqu'ici, un peu négligée par suite de la priorité donnée aux levés topographiques. Mais mon laboratoire, en revanche, a bénéficié de ses recherches antérieures, entreprises depuis près de trente ans, sur les vases des estuaires de la Manche et de l'Atlantique.

Il existe, en Méditerranée, trois catégories de vases dont le comportement, lors de la chute ou du dépot d'un objet pesant, est différent :

1° des *vases anciennes* qui peuvent être draguées sur le Précontinent (Plateau continental et Pente précontinentale). Ces vases, qui sont très rigides, et à faible teneur en eau (30 % de la matière sèche) n'apparaissent qu'au fond des canyons sous-marins : ce sont celle que le Commandant Houot ([1]) a décrites dans le récit de ses premières plongées en bathyscaphe, notamment dans le canyon sous-marin de Toulon. Nous les avons également carottées dans les ravins sous-marins de la Baie des Anges, sous les sables et cailloutis qui y descendent sous forme de courants de turbidité. Elles contiennent, en général, une microfaune ([2]) de Foraminifères le plus souvent benthoniques et vivant à profondeur relativement faible. On retrouve les mêmes vases rigides sur le bord des vallées sous-marines (Port-Vendres, Cassis) ou sur les crêtes qui séparent deux vallées sous-marines (notamment entre la vallée sous-marine du Paillon et la rade de Villefranche);

2° *des vases molles et très épaisses qui remplissent* les *baies* et *les rades.* Celles-ci servent de « pièges » pour les eaux turbides des fleuves : pour celles du Rhône, à l'Ouest de la crête de Mangiapan à Marseille et pour celles du Var ou du Paillon, la rade de Villefranche. Ces vases sont très riches en eau, surtout à la partie supérieure où la proportion de l'eau

incluse dans les mailles peut dépasser 200 % de la matière sèche. Elles sont surtout très thixotropiques. Il est d'expérience courante qu'un objet pesant qui y est largué, une ancre de marine perdue par un bâtiment, par exemple, ne peut que très rarement être retrouvé. Si l'objet pesant est lâché d'une certaine hauteur, il s'enfoncera encore plus profondément dans la vase jusqu'à ce que toute la force vive dont il est animé soit entièrement consommée par la rupture des liens qui causent la rigidité de celle-ci. Les propriétés thixotropiques, comme la teneur en eau, diminuent avec la profondeur dans le sédiment sous l'effet de son tassement. Mais la longueur trop faible (6 m) des carottes prélevées dans la baie de Villefranche, ne nous permet pas encore de nous rendre compte de l'ampleur de cette variation;

3° *les vases de la plaine abyssale*, à partir du pied de la Pente précontinentale, c'est-à-dire en dessous de 2 000 m, ne sont pas fondalement différentes, ni dans leur nature, ni dans leur comportement, de celles des baies ou des rades. Une partie de leurs constituants vient des produits flottés amenés par les crues fluviales et une autre des restes d'animaux planctoniques. Nos carottages nous ont montré que, même très au large, on peut y reconnaître des passées de sable fin qui proviennent des débordements des écoulements turbides qui se font jusqu'à des grandes profondeurs en suivant les chenaux sous-marins.

La partie supérieure de ces vases des plaines abyssales est aussi très riche en eau : la proportion, par rapport à la matière sèche dépassant couramment 100 %. Cette partie supérieure est en général jaune et oxydée. Malheureusement, comme elle très thixotropique, elle est très difficile à recueillir et nous n'avons encore qu'une idée vague de son épaisseur. Mais la couche inférieure grise, déjà plus rigide, contient encore une forte proportion d'eau (136 % à 960 m). Nous disposons de quelques expériences de tassement sous charge qui ont été effectuées avec l'Oedomètre de Terzaghi (corps de pompe dont la base est une pierre poreuse permettant l'évacuation par pression de l'eau interstitielle de la vase) : pour une vase profonde à 65 % d'eau, sous une charge de 115 g/cm^2, le tassement est de l'ordre de 9 %.

L'étude des carottes de la plaine abyssale nous a, en outre, montré que les bandes sableuses qui sont intercalées dans la vase, renferment souvent une grande quantité d'eau au point qu'elles sont presque liquides, On peut penser qu'elles ont servi de roches-magasins pour l'eau expulsée par le tassement.

Nous connaissons encore mal la variation de la teneur en eau en fonction de la profondeur dans le sédiment, mais il semble que le tassement progressif est très lent.

Une autre conclusion se dégage de l'étude de ces carottes : en dehors des canyons sous-marins, aucune trace d'érosion n'a pu y être observée jusqu'ici. Les particules légères comme les débris végétaux, ou flottables

comme les micas y sont déposés à plat. Les processus actuels paraissent donc uniquement de sédimentation. Il semblerait donc, qu'à l'exclusion des écoulements denses, la vitesse des courants au fond est très faible en Méditerranée dans les cuvettes abyssales.

Le but de cette Note n'est à aucun degré d'émettre des affirmations catégoriques, mais à la lumière de quelques faits encore trop peu nombreux établis par mon équipe, de montrer que les carottages et l'étude, effectués avec précautions, des vases ainsi recueillies par les méthodes classiques de la mécanique des sols, peut permettre de se faire une opinion véritablement scientifique sur le comportement des vases méditerranéennes lors de l'immersion éventuelle d'objets pesants.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) *Rev. Géogr. phys. et Géol. dyn.*, (2) vol. 1, fasc. 1, Chroniques p. 56-57.

(2) M. GENNESSEAUX et Y. LE CALVEZ, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2064.

(3) *Arch. Sc.*, Genève, 8, n° 1, 1955; *Ann. Inst. Océanogr.*, 33, n° 3, 1957, p. 137-200.

(4) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 116; 249, 1959, p. 1699 et 1783; 250, 1960, p. 3761.

(Laboratoire de Géologie sous-marine, Sorbonne et Station Océanographique de Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Algèbre symétrique d'un idéal.*

Note (*) de M. **Artibano Micali**, présentée par M. René Garnier.

Comparaison de l'algèbre symétrique et de l'algèbre de Rees d'un idéal. Cas d'égalité.

1. Soient A un anneau commutatif à élément unité, $\mathfrak{a} \neq (o)$ un idéal de A, $S(\mathfrak{a})$ l'algèbre symétrique du A-module $\mathfrak{a}$ et $R(\mathfrak{a}) = \sum_{n \geq 0} \mathfrak{a}^n T^n$ l'*anneau de Rees* associé à l'idéal $\mathfrak{a}$, sous-anneau de l'anneau des polynomes A [T]. L'homomorphisme θ de $\mathfrak{a}$ dans $R(\mathfrak{a})$ défini par $\theta(a) = aT$ pour tout $a \in \mathfrak{a}$, se prolonge en un homomorphisme unique, noté encore θ, de $S(\mathfrak{a})$ dans $R(\mathfrak{a})$ tel que si $j : \mathfrak{a} \to S(\mathfrak{a})$ est l'injection canonique, le diagramme qu'on obtient est commutatif. Le problème suivant se pose : *caractériser les idéaux* $\mathfrak{a}$ *de* A *pour lesquels* θ *soit une bijection.* On montre aisément que θ est surjectif et le résultat principal est le suivant :

Théorème. — *Pour tout idéal* $\mathfrak{a}$ *de* A *engendré par une* A-*suite*, θ *est une bijection.*

2. Soient $\mathfrak{a} = (a_1, \ldots, a_n) A$ et $B = A[X_1, \ldots, X_n]$. On a des homomorphismes surjectifs $\rho : B \to S(\mathfrak{a})$ et $\psi : B \to R(\mathfrak{a})$, où ρ est le prolongement de l'homomorphisme $A^n \to \mathfrak{a}$ et $\psi(X_i) = a_i T$ $(i = 1, \ldots, n)$. Si $\mathfrak{q} = \operatorname{Ker}(\rho)$ et $\mathfrak{q}_\infty = \operatorname{Ker}(\psi)$, alors $\mathfrak{q} \subset \mathfrak{q}_\infty$ et $\operatorname{Ker}(\theta) = \mathfrak{q}_\infty/\mathfrak{q}$. Donc, θ est injectif, si et seulement si $\mathfrak{q} = \mathfrak{q}_\infty$. On obtient alors les résultats suivants :

a. Si A est intègre, pour tout $f \in \mathfrak{q}_\infty$, il existe un $c \in A$, $c \neq o$, tel que $cf \in \mathfrak{q}$, ou encore, pour tout $f \in B$ tel que $\psi(f) = o$, il existe un $c \in A$, $c \neq o$, tel que $\rho(cf) = o$.

b. Comme conséquence de *a* on a que si $\mathfrak{q}$ est un idéal premier ou primaire de B, alors $\mathfrak{q} = \mathfrak{q}_\infty$.

c. Soient A intègre, K son corps de fractions et $\mathfrak{a} \neq (o)$ un idéal quelconque de A (non nécessairement de type fini). Alors θ est injectif, si et seulement si $S(\mathfrak{a})$ est intègre. De plus, $\operatorname{Ker}(\theta) = \operatorname{Tor}_1^A(K/A, S(\mathfrak{a}))$, c'est-à-dire, $\operatorname{Ker}(\theta)$ est le sous-module de torsion de $S(\mathfrak{a})$.

Dans la démonstration de la deuxième partie de *c*, on emploie la *formule de localisation de l'algèbre symétrique* d'un module unitaire, à savoir : soient A un anneau commutatif à élément unité, M un A-module unitaire, S une partie multiplicative de A et $S_A(M)$ l'algèbre symétrique de M considérée comme A-module. Alors, à un isomorphisme près, on a $(S_A(M))_S = S_{A_S}(M_S)$.

d. Les éléments $a_1, \ldots, a_n$ forment une A-suite, si et seulement si $\mathfrak{q}$ est l'idéal de B engendré par les déterminants $a_i X_j - a_j X_i$ $(i < j)$.

e. Si $c_1, \ldots, c_m$ est une A-suite, alors $X_1, \ldots, X_n, c_1, \ldots, c_m$ est une B-suite.

Condition Q. — On dit que la condition Q est vérifiée, si $\sum_{i=1}^{n} a_i f_i \in \mathfrak{q}$ avec $f_i \in B$ $(i = 1, \ldots, n)$, entraîne $\sum_{i=1}^{n} X_i f_i \in \mathfrak{q}$.

f. Si $a_1, \ldots, a_n$ est une A-suite, alors la condition Q est vérifiée.

3. On va maintenant définir un homomorphisme homogène φ de B [T] dans A [T], en posant $\varphi\left(\sum_{i=1}^{n} b_i X_i + cT\right) = \left(\sum_{i=1}^{n} b_i a_i + c\right) T$, pour tout $(b_1, \ldots, b_n, c) \in A^{n+1}$. Il est clair que Ker ($\varphi$) est l'idéal de B [T] engendré par les $X_i - a_i T$ $(i = 1, \ldots, n)$ et que $\text{Ker}(\varphi) \cap B = \mathfrak{q}_\infty$. Si l'on pose

$$\mathfrak{q}_s = \left\{ \sum_{i=1}^{n} (X_i - a_i T) f_i \in \mathfrak{q}_\infty \mid d_T^0(f_i) \leq s, \ \forall i \right\},$$

où $d_T^0(f_i)$ est le degré par rapport à T de f_i, on a les résultats suivants :

a. $\mathfrak{q}_s$ est un idéal homogène de B, pour tout $s \geq 0$.

b. $\mathfrak{q}_0$ est l'idéal de B engendré par les $\sum_{i=1}^{n} X_i f_i \in B$, où les f_i sont dans B, tels que $\sum_{i=1}^{n} a_i f_i = 0$. Par conséquent, $\mathfrak{q} = \mathfrak{q}_0$.

c. $\mathfrak{q} = \mathfrak{q}_0 \subset \mathfrak{q}_1 \subset \ldots \subset \mathfrak{q}_\infty$ dans B.

d. Si $\mathfrak{q}_s = \mathfrak{q}_{s+1}$ $(s \geq 0)$, alors $\mathfrak{q}_s = \mathfrak{q}_{s+r}$ pour tout $r \geq 1$.

e. $\mathfrak{q}_\infty = \sum_{s=0}^{\infty} \mathfrak{q}_s$.

f. $\text{Ker}(\theta) = \rho(\mathfrak{q}_\infty)$.

Plus précisément :

PROPOSITION. — *Les conditions suivantes sont équivalentes : a.* θ *est injectif; b.* $\mathfrak{q} = \mathfrak{q}_1$; *c.* $\mathfrak{q} = \mathfrak{q}_\infty$; *d. la condition* Q *est vérifiée.*

COROLLAIRE. — *Si* $a_1, \ldots, a_n$ *est une* A-*suite et si* $f \in B$ *est un polynome homogène, alors* $f \in \mathfrak{q}$ *si et seulement si* $f(a_1, \ldots, a_n) = 0$.

THÉORÈME. — *Soit* A *un anneau commutatif à élément unité. Alors, pour tout idéal* $\mathfrak{a}$ *de* A *engendré par une* A-*suite, on a* $S(\mathfrak{a}) = R(\mathfrak{a})$.

COROLLAIRE. — *Si de plus,* A *est intègre,* $\mathfrak{q}$ *est un idéal premier de* B.

4. *Exemples.* — *a.* Soient k un corps, $a_1, \ldots, a_n$ des éléments algébriquement indépendants sur k, $A = k[a_1, \ldots, a_n]$ et $\mathfrak{a}$ l'idéal de A engendré par les a_i. Alors, $S(\mathfrak{a}) = R(\mathfrak{a})$, c'est-à-dire, θ est injectif.

b. Soient Q le corps des rationnels, a un élément transcendant sur Q, $k = Q(a)$, $A = k[U, V]/(U^n + aV^n) = k[u, v]$ ($n \geqq 1$ est un entier et u et v sont les classes de U et V respectivement) et $\mathfrak{a}$ l'idéal de A engendré par u et v. Par le *lemme de Gauss*, A est intègre. On montre que $\mathfrak{q} \subset \mathfrak{a}A[X, Y]$ et par conséquent, $\mathfrak{q} \subsetneqq \mathfrak{q}_\infty$, c'est-à-dire, θ n'est pas injectif.

c. Soient k un corps, $\mathfrak{p}$ un idéal premier homogène de $k[U_1, \ldots, U_n]$ tel que $\mathfrak{p} \subset \sum_{i,j} k[U_1, \ldots, U_n] U_i U_j$, $A = k[U_1, \ldots, U_n]/\mathfrak{p} = k[u_1, \ldots, u_n]$ et $\mathfrak{a}$ l'idéal de A engendré par les u_i. On montre que $\mathfrak{q} \subset \mathfrak{a}A[X_1, \ldots, X_n]$ et par conséquent, $\mathfrak{q} \subsetneqq \mathfrak{q}_\infty$, c'est-à-dire, θ n'est pas injectif.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(*Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Les fonctions aléatoires stationnaires réversibles.* Note (*) de M. **André Blanc-Lapierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur donne diverses propriétés des fonctions aléatoires stationnaires dont les moments $E\{X(t_1)\dots X(t_n)\}$ sont invariants si l'on remplace les instants $t_1, \dots, t_n$ par $t'_1, \dots, t'_n$ respectivement symétriques des précédents par rapport à un instant arbitraire t_0.

1. Définitions. — A. *Fonctions aléatoires stationnaires réversibles.* — Considérons une fonction aléatoire $X(t)$ qui sera supposée réelle, de la classe $\Phi(\infty)$ [*cf.* [1], p. 366], stationnaire de tous ordres [*cf.* [1], p. 418] et d'espérance mathématique nulle. Si nous introduisons sa représentation harmonique

$$X(t) = \int e^{2\pi i \nu t}\, dx(\nu), \tag{1.1}$$

l'hypothèse de stationnarité se traduit par le fait que l'élément différentiel $E\{dx(\nu_1)\dots dx(\nu_k)\}$ (où $E\{\ \}$ représente l'espérance mathématique) est nul si le point $(\nu_1, \dots, \nu_k)$ est extérieur à la « multiplicité stationnaire » [*cf.* [1], p. 418 et suiv. et [2]] $\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_k = 0$ de l'espace E_k produit des espaces $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k$. $X(t)$ satisfaisant à toutes les conditions précédentes, nous dirons que $X(t)$ est une *fonction aléatoire stationnaire réversible* (abréviation : F. A. S. R.) si, *en plus*, on a pour t_0, k, $h_1, \dots, h_k$ quelconques :

$$E\{X(t_0 + h_1)\dots X(t_0 + h_k)\} \equiv E\{X(t_0 - h_1)\dots X(t_0 - h_k)\}. \tag{1.2}$$

D'ailleurs, à cause du caractère stationnaire, pour que la condition (1.2) de réversibilité soit remplie, il faut et il suffit qu'elle le soit pour $t_0 = 0$. Il est, d'autre part, évident que la réversibilité est liée à la relation

$$E\{dx(\nu_1)\dots dx(\nu_k)\} \equiv E\{dx(-\nu_1)\dots dx(-\nu_k)\} \tag{1.3}$$

valable pour k, $\nu_1, \dots, \nu_k$ quelconques.

On définit sans peine, par extension, une F. A. S. R. de *plusieurs variables* ou un ensemble de fonctions aléatoires d'une même variable stationnaires et réversibles dans leur ensemble. Dans ce qui suit, nous nous limiterons en général, pour simplifier, à des F. A. S. R. dépendant d'un seul paramètre du type $X(t)$.

B. *Filtres non déphaseurs.* — Nous appellerons filtres non déphaseurs des filtres linéaires [*cf.* [1], p. 342 et suiv.] à réponse percusionnelle $R(t)$ réelle et symétrique par rapport à l'origine des t ($R(t) = R(-t)$). Il est équivalent de définir ces filtres en disant qu'ils ont des gains $G(\nu)$ réels et symétriques par rapport à l'origine des fréquences ν ($G(\nu) = G(-\nu)$).

2. PROPRIÉTÉS. — A. *Filtres non déphaseurs et F. A. S. R.* — Si X(t) est une F. A. S. R., il en est de même de sa transformée dans un filtre non déphaseur.

Si $\mathcal{F}_1$, $\mathcal{F}_2$, ..., $\mathcal{F}_L$ sont des filtres non déphaseurs et si X(t) est une F. A. S. R., les transformées $\mathcal{F}_1[X]$, $\mathcal{F}_2[X]$, ..., $\mathcal{F}_L[X]$ constituent un ensemble de fonctions aléatoires stationnaires et réversibles dans leur ensemble.

B. *Condition de stabilité du caractère réversible à travers un filtre quelconque.* — Les filtres $\mathcal{F}$ intervenant dans ce qui suit sont toujours des filtres à réponse percussionnelle *réelle*. La condition nécessaire et suffisante pour que, *quel que soit* $\mathcal{F}$ (c'est-à-dire même si $\mathcal{F}$ n'est pas non-déphaseur), la transformée dans $\mathcal{F}$ d'une fonction aléatoire stationnaire et réversible soit une F. A. S. R., est que

$$\text{(2.1)} \qquad E\{dx(\nu_1)\ldots dx(\nu_k)\}$$

soit identiquement nul pour k impair et soit, pour k pair (égal à $2p$), uniquement distribué sur les multiplicités gaussiennes de $E_{2p}(\nu_1\times\nu_2\times\ldots\times\nu_{2p})$. [J'appelle multiplicités gaussiennes de E_{2p} les $([2p]!/2^p p!)$ multiplicités du type $\nu_{i_1}+\nu_{j_1}=0$, $\nu_{i_2}+\nu_{j_2}=0$, ..., $\nu_{i_p}+\nu_{j_p}=0$ (2).]

C. *Autre expression d'une condition nécessaire de stabilité.* — Soient $\Delta\nu_1$, ..., $\Delta\nu_k$, k intervalles *disjoints* quelconques et en nombre fini quelconque du demi-axe des fréquences positives, Δx_1, ..., Δx_k les intégrales de $dx(\nu)$ sur ces intervalles. Posons

$$\text{(2.2)} \qquad \Delta x_j=\rho_j e^{i\varphi_j} \qquad (\rho_j \text{ et } \varphi_j \text{ réels, } \rho_j\geq 0)$$

et faisons les hypothèses :

— d'une part, que les Δx sont choisis de façon que soit nulle la probabilité d'avoir simultanément $\rho_1=\rho_2=\ldots=\rho_k=0$;

— d'autre part, que sont remplies des conditions très générales de régularité dont la plus importante est que la fonction caractéristique $\Phi(u_1, \ldots, u_k; v_1, \ldots, v_k)$ relative à $(\rho_1, \ldots, \rho_k; \varphi_1, \ldots, \varphi_k)$ est développable en série entière absolument convergente pour des u et des v quelconques.

On peut alors établir le résultat suivant :

Si X(t) *est une F. A. S. R. telle que* $\mathcal{F}[X]$ *soit aussi une F. A. S. R. pour un filtre* $\mathcal{F}$ *quelconque (c'est-à-dire même si* $\mathcal{F}$ *n'est pas non-déphaseur), on peut démontrer, pour* k, $\Delta\nu_1$, ..., $\Delta\nu_k$ *quelconques, que les* ρ_j *sont indépendants des* φ_j *qui sont, eux-mêmes, indépendants entre eux et équipartis entre* $-\pi$ *et* $+\pi$.

D. *Cas particulier : Fonctions aléatoires monochromatiques stationnaires de tous ordres :*

$$X(t)=\rho\cos(2\pi\nu t+\varphi).$$

Ces fonctions sont toujours réversibles et le restent par filtrage dans un filtre $\mathcal{F}$ quelconque. On sait d'ailleurs que, sous les hypothèses précisées en 2 — C, φ est équipartie sur $(-\pi, +\pi)$ et indépendant de ρ (3).

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) A. BLANC-LAPIERRE et R. FORTET, *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson, Paris, 1953.

(2) B. PICINBONO, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1174.

(3) A. BLANC-LAPIERRE et R. FORTET, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 713.

(Institut d'Études nucléaires de l'Université d'Alger.)

AÉRODYNAMIQUE. — *Calcul de la singularité des ondes de choc attachées dans les écoulements de révolution.* Note de MM. **Henri Cabannes** et **Claude Stael**, présentée par M. Joseph Pérès.

Une calculatrice électronique a été utilisée pour intégrer les équations différentielles qui déterminent la singularité du choc quand la vitesse sur l'obstacle est subsonique. Les résultats sont analogues à ceux obtenus antérieurement pour les écoulements plans.

1. Un obstacle de révolution terminé par un cône de demi-angle au sommet θ_s est placé dans un courant supersonique uniforme de vitesse parallèle à l'axe de révolution; le nombre de Mach a pour valeur M; l'indice adiabatique est désigné par γ. Nous supposons qu'une onde de choc soit attachée à la pointe de l'obstacle, c'est-à-dire $\theta_s < \overline{\theta}_s(\gamma)$ et $M > M_0(\theta_s, \gamma)$ et que la vitesse après le choc sur le cône soit subsonique, c'est-à-dire $M < M^{**}(\theta_s, \gamma)$.

Dans ces conditions, l'onde de choc possède à la pointe du cône une singularité. En désignant par r et θ des coordonnées polaires dans un demi-plan méridien (r, distance à la pointe du cône; θ, angle du rayon vecteur avec l'axe de révolution), l'équation du choc au voisinage de la pointe se présente sous la forme suivante :

$$\theta = \theta_w + A r^m + \ldots, \tag{1}$$

θ_w et m désignent deux fonctions des seules quantités M, θ_s et γ; le coefficient A dépend de M, de γ et de l'obstacle.

2. La détermination de la fonction $m(M, \theta_s, \gamma)$ qui caractérise la singularité se ramène à l'intégration des systèmes formés par les équations différentielles suivantes, dans lesquelles l'accent désigne la dérivation par rapport à la variable θ (1) :

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{c} u'_0 - v_0 = 0, \\ v'_0\left(1 - \dfrac{a_0^2}{v_0^2}\right) + u_0\left(1 - 2\dfrac{a_0^2}{v_0^2}\right) - \dfrac{a_0^2}{v_0}\operatorname{cotg}\theta = 0, \\ a_0^2 = \gamma\dfrac{p_0}{\rho_0} = \dfrac{\gamma - 1}{2}(1 - u_0^2 - v_0^2), \\ p_0\rho_0^{-\gamma} = \text{Cte}; \end{array}\right.$$

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{c} u'_m v_0 + m\, u_m u_0 - v_m v_0 + m\dfrac{a_0^2}{\gamma}\dfrac{p_m}{p_0} = 0, \\ v'_m + v_0\left(\dfrac{\rho_m}{\rho_0}\right)' + (m+2)\, u_m + \left(\operatorname{cotg}\theta + \dfrac{\rho'_0}{\rho_0}\right) v_m + m u_0 \dfrac{\rho_m}{\rho_0} = 0, \\ m u_0\left(\dfrac{p_m}{p_0} - \gamma\dfrac{\rho_m}{\rho_0}\right) + v_0\left(\dfrac{p_m}{p_0} - \gamma\dfrac{\rho_m}{\rho_0}\right)' = 0, \\ \dfrac{p_m}{p_0} - \dfrac{\rho_m}{\rho_0} + (\gamma - 1)\dfrac{u_0 u_m + v_0 v_m}{a_0^2} = 0, \end{array}\right.$$

Les conditions aux limites qu'il convient de joindre aux équations précédentes sont, sur l'obstacle (pour $\theta = \theta_s$) $v_0 = v_m = 0$ et sur l'onde de

choc (pour $\theta = \theta_w$) :

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} u_0 &= \cos\theta_w\left(1+\frac{2}{\gamma-1}\mathrm{M}^{-2}\right)^{-\frac{1}{2}},\\ v_0 &= -\left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\sin\theta_w+\frac{2}{\gamma+1}\frac{\mathrm{M}^{-2}}{\sin\theta_w}\right)\left(1+\frac{2}{\gamma-1}\mathrm{M}^{-2}\right)^{-\frac{1}{2}},\\ p_0 &= \frac{2\gamma}{\gamma+1}\mathrm{M}^2\sin^2\theta_w-\frac{\gamma-1}{\gamma+1},\\ \rho_0 &= \left(\frac{2}{\gamma+1}\frac{\mathrm{M}^{-2}}{\sin^2\theta_w}+\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right)^{-1};\end{aligned}\right.$$

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} &2u_m+(m+1)u_0\,\mathrm{tg}\,\theta_w+(m+1)v_0=0,\\ &2v_m+\frac{m(\gamma-3)-4}{\gamma+1}u_0+\frac{m(\gamma+1)+2}{\gamma+1}v_0\,\mathrm{cotg}\,\theta_w=0,\\ &\frac{p_m}{p_0}=\frac{\gamma}{\gamma+1}\,\mathrm{cotg}\,\theta_w-(m+1)\frac{2\gamma}{\gamma+1}\frac{u_0v_0}{a_2^0},\\ &\frac{\rho_m}{\rho_0}=\frac{m(\gamma+1)+(\gamma+2)}{\gamma+1}\,\mathrm{cotg}\,\theta_w+(m+1)\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\frac{u_0}{v_0}.\end{aligned}\right.$$

3. L'intégration des systèmes (2) et (3) a été faite numériquement à l'aide d'une calculatrice électronique I. B. M. 704. Les valeurs de γ et θ_s étant choisies, les deux premières équations du système (2) sont intégrées à partir de l'obstacle ($\theta = \theta_s$) en prenant une valeur arbitraire pour $u_0(\theta_s)$. L'onde de choc est atteinte lorsque la quantité

$$(\gamma-1)(1-u_0^2)+(\gamma+1)u_0v_0\,\mathrm{tg}\,\theta.$$

est nulle; on a alors $\theta = \theta_w$ et le nombre de Mach est donné par la seconde des équations (4). Les fonctions p_0 et ρ_0 se calculent ensuite.

Les quatre fonctions d'indice zéro étant connues, les fonctions d'indice m sont calculées, pour une valeur donnée de m, par intégration des équations (3) à partir des conditions (5); le calcul est terminé lorsque la valeur $\theta = \theta_s$ est atteinte. Le calcul est recommencé avec les mêmes valeurs de γ, θ_s et $u_0(\theta_s)$, mais avec une valeur différente de m; par approximations successives on obtient la valeur de m pour laquelle on a $v_m(\theta_s) = 0$. On définit ainsi la fonction $m(\mathrm{M}, \theta_s, \gamma)$. L'intégration a été faite en utilisant la méthode de Runge-Kutta d'ordre quatre, avec un pas d'intégration égal à un vingtième de degré.

4. Les calculs ont été effectués pour $\gamma = 1{,}4$ et $\theta_s = 20^\circ$; huit cas correspondant à huit valeurs différentes de $u_0(\theta_s)$ ont été traités. Pour tous les cas autres que $u_0(\theta_s) = 0{,}40$, il a été possible de calculer une valeur de m telle qu'on ait $v_m(\theta_s) < 10^{-5}$. Pour $u_0(\theta_s) = 0{,}40$ la convergence des approximations successives est moins bonne, car les variations de $v_m(\theta_s)$ en fonction de m sont les suivantes :

$m =$	$v_m(\theta_s) =$
25,104 167	35 730
25,104 216	21 035
25,104 228	3 847
25,104 237	−14 324
25,104 421	−93 433

On a finalement pour $\theta_s = 20^{\circ}$ et $\gamma = 1{,}4$:

$u_0(\theta_s) = 0{,}33$	$M = 1{,}212\,20$	$m = -\ 0{,}160\,49$
0,34	1,211 72	0,155 95
0,35	1,218 66	0,614 47
0,36	1,231 44	1,306 71
0,37	1,248 73	2,427 36
0,38	1,269 54	4,457 32
0,39	1,293 15	8,938 31
0,40	1,319 06	25,104 23

5. L'examen des résultats permet d'énoncer les propriétés suivantes, qui sont analogues à celles qui avaient été obtenues dans le cas des écoulements plans, au moyen de formules en termes finis (2).

L'exposant m est négatif pour le choc fort, positif pour le choc faible.

Dans le cas du choc faible, la fonction $m(M, \theta_s, \gamma)$ est une fonction croissante du nombre de Mach M :

— nulle pour la valeur $M = M_0(\theta_s, \gamma)$ qui correspond à l'attachement du choc;

— infinie pour la valeur $M = M^{**}(\theta_s, \gamma)$ correspondant à une vitesse sonique sur le cône;

— imaginaire pour les valeurs $M > M^{**}(\theta_s, \gamma)$ qui correspondent à une vitesse supersonique sur le cône.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) *La Recherche Aéronautique*, 27, 1952, p. 7-16.

(2) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1830.

STATISTIQUE STELLAIRE. — *La théorie des valeurs extrêmes et l'estimation de la vitesse d'évasion des étoiles dans le plan galactique.* Note (*) de M. **Fernand Nahon**, présentée par M. André Danjon.

Soit à estimer la vitesse d'évasion des étoiles proches du Soleil, dans le plan galactique. Nous utilisons les valeurs extrêmes de la distribution des vitesse radiales suivant la direction de la rotation galactique. Nous donnons deux solutions : l'une est une application de la méthode du maximum de vraisemblance; l'autre emploie une combinaison linéaire de deux variables extrêmes.

1. *Le problème cinématique.* — Le phénomène de la « vitesse d'évasion » a été découvert par Oort en 1928 [1]. Dans la distribution des vitesses des étoiles proches du Soleil, il se manifeste sous deux aspects. Soit l la longitude, et V le module de la vitesse d'une étoile, projetée sur le plan galactique; l'origine étant le centroïde de la distribution des vitesses. Dans la direction $l = 55^{\circ}$ qui est celle de la rotation galactique on n'observe pas de valeur de V supérieure à 65 km/s. Pour les valeurs de V supérieures à 65 km/s, on n'observe pas de longitude dans le secteur $20^{\circ} < l < 85^{\circ}$. On en conclut que la distribution des points de vitesse possède une frontière abrupte, assimilable à un segment de droite placé à la distance 65 km/s du centroïde. L'interprétation dynamique suppose que cette frontière est en réalité celle d'une circonférence centrée au point de vitesse absolue nulle, et dont le rayon est égal à la vitesse (absolue) d'évasion, c'est-à-dire que les points de vitesse de la circonférence correspondent à des étoiles d'énergie totale nulle.

Notre but est d'étudier le phénomène du point de vue statistique sous son premier aspect. Soit un échantillon de n vitesses radiales d'étoiles, de longitude galactique $l = 55^{\circ}$. Soit C le point moyen de cette distribution; on la suppose tronquée en un point ω et l'on veut estimer la distance $\omega = C\omega$. L'estimation habituelle consiste à prendre pour ω la plus grande valeur observée (égal à 65 km/s). Nous espérons l'améliorer en utilisant les valeurs extrêmes d'un rang quelconque, petit par rapport à la taille n de l'échantillon.

2. *Le problème statistique.* — Soit F (x) la fonction de répartition de la variable aléatoire dont on possède un échantillon de taille n ordonné suivant les valeurs croissantes. Soient m et p deux entiers : $n > m > p \geqq 1$; x la valeur de rang m, y la valeur de rang p à partir de la plus grande. On cherche la distribution liée de ces deux valeurs extrêmes. Utilisons pour cela la transformation de Cramer [2] :

$$\xi = n[1 - F(x)], \qquad \eta = n[1 - F(y)],$$

nous trouvons que le couple aléatoire (ξ, η) a pour densité de probabilité :

$$G(\xi, \eta) = K\left(1 - \frac{\xi}{n}\right)^{n-m} (\xi - \eta)^{m-1-p} \eta^{p-1},$$

avec

$$0 \leqq \xi \leqq n \quad \text{et} \quad 0 \leqq \eta \leqq \xi.$$

Posons $\theta = \eta/\xi$; nous trouvons que les deux variables ξ et θ sont indépendantes, qu'elles ont deux distributions du même type :

a. $0 \leqq \xi \leqq n$, densité de probabilité :

$$g_1(\xi) = K_1\left(1 - \frac{\xi}{n}\right)^{n-m} \xi^{m-1};$$

b. $0 \leqq \theta \leqq 1$, densité de probabilité :

$$g_2(\theta) = K_2(1 - \theta)^{m-1-p} \theta^{p-1}.$$

On en tire la densité de probabilité du couple (x, y) par la formule

$$P(x, y) = g_1(\xi) g_2(\theta) \frac{D(\xi, \theta)}{D(x, y)},$$

en nous souvenant que

$$\xi = n[1 - F(x)], \qquad \theta = \frac{1 - F(y)}{1 - F(x)}.$$

Pour aller plus loin il nous faut préciser la forme analytique de la fonction $F(x)$ au voisinage de la troncature. Des raisons cinématiques et dynamiques qui seront expliquées dans une Note ultérieure conduisent à prendre

$$F(x) = 1 - \left(\frac{\omega - x}{b}\right)^k,$$

3. *Estimation par la méthode du maximum de vraisemblance.* — Il s'agit de déterminer les valeurs $\breve{\omega}$ et $\breve{b}$ des inconnues ω et b qui annulent les dérivées partielles de $P(x, y)$ par rapport à ω et b. Grâce à la forme de la fonction $F(x)$, le calcul est possible; indiquons seulement le résultat.

Posons

$$\breve{\xi} = n\left(\frac{\breve{\omega} - x}{\breve{b}}\right)^k,$$

$$\breve{\eta} = n\left(\frac{\breve{\omega} - y}{\breve{b}}\right)^k,$$

$$\breve{\theta} = \left(\frac{\breve{\omega} - y}{\breve{\omega} - x}\right)^k.$$

On trouve que $\breve{\omega}$ et $\breve{b}$ sont solutions du système d'équation

$$\text{(I)} \qquad \begin{cases} \breve{\xi} = m, \\ \dfrac{(m-2)\breve{\theta} - (p-1)}{1 - \breve{\theta}} = \dfrac{(k+1)\left[\breve{\theta}\right]^{\frac{1}{k}} - (k-1)}{k\left[1 - (\breve{\theta})^{\frac{1}{k}}\right]}. \end{cases}$$

L'équation en $\breve{\theta}$ a une racine unique comprise entre o et 1. En résolvant par rapport à $\breve{\omega}$ et $\breve{b}$ nous trouvons les estimations cherchées :

$$(\text{II}) \qquad \begin{cases} \breve{\omega} = \dfrac{y - M_1 x}{1 - M_1}, \\ \breve{b} = \dfrac{y - x}{L_1(1 - M_1)}, \end{cases}$$

avec pour M_1 une certaine fonction compliquée de k, m, p; et pour L_1 l'expression simple :

$$L_1 = \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{1}{k}}.$$

4. *Estimation par des combinaisons linéaires de deux variables extrêmes.* — La forme des équations (II) conduit à chercher des estimations $\hat{\omega}$ et $\hat{b}$ de la forme

$$(\text{III}) \qquad \begin{cases} \hat{\omega} = \dfrac{y - Mx}{1 - M}, \\ \hat{b} = \dfrac{y - x}{L(1 - M)}, \end{cases}$$

avec les conditions

$$(\text{III } bis) \qquad \begin{cases} E(\hat{\omega}) = \omega, \\ E(\hat{b}) = b. \end{cases}$$

Pour faire le calcul de ces espérances mathématiques revenons d'abord aux variables ξ et θ; nous avons

$$\hat{\omega} = \omega + b\left(\frac{\xi}{n}\right)^{\frac{1}{k}} \frac{M - (\theta)^{\frac{1}{k}}}{1 - M},$$

$$\hat{b} = \left(\frac{\xi}{\eta}\right)^{\frac{1}{k}} b \, \frac{1 - (\theta)^{\frac{1}{k}}}{L(1 - M)},$$

et le calcul des espérances mathématiques est immédiat grâce à l'indépendance des variables ξ et θ. Les conditions (III *bis*) donnent les valeurs cherchées de L et de M par les formules (IV),

$$(\text{IV}) \qquad \begin{cases} M = E(\theta)^{\frac{1}{k}} = \dfrac{\Gamma(m)}{\Gamma\left(m + \frac{1}{k}\right)} \dfrac{\Gamma\left(p + \frac{1}{k}\right)}{\Gamma(p)}, \\ L = E\left(\dfrac{\xi}{n}\right)^{\frac{1}{k}} = \dfrac{\Gamma(n - m + 1)}{\Gamma\left(n - m + 1 + \frac{1}{k}\right)} \dfrac{\Gamma\left(m + \frac{1}{k}\right)}{\Gamma(m)}. \end{cases}$$

La comparaison des valeurs de L et L_1 donne un résultat intéressant : la valeur L_1 donnée par la méthode du maximum de vraisemblance est l'approximation de la valeur L lorsque.

$$n \to \infty, \qquad m \to \infty \qquad \text{et} \qquad \frac{m}{n} \to 0.$$

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) J. H. Oort, *B. A. N.*, 4, 1928, p. 269.

(2) H. Cramer, *Mathematical Methods of Statistics*, p. 371.

STATISTIQUE STELLAIRE. — *Estimation de la vitesse d'évasion des étoiles dans le plan galactique; résultats.* Note (*) de M. **Jean-Philippe Massonie**, présentée par M. André Danjon.

Dans une Note précédente [1] M. Nahon a indiqué une méthode d'estimation de la vitesse d'évasion, à partir des valeurs extrêmes de la distribution des vitesses radiales. Nous précisons ici la distribution initiale et nous appliquons la méthode à plusieurs échantillons en fournissant un intervalle de confiance pour les différentes estimations.

1. Choix de la distribution initiale. — Plusieurs modèles ont été proposés par Fricke [2] pour rendre compte de la distribution des vitesses dans le plan galactique. Il introduit deux intégrales du mouvement

$$E_1 = 2\Omega(R, z) - V^2 \quad \text{et} \quad E_2 = R\varphi, \quad \text{où} \quad V^2 = u^2 + \varphi^2 + w^2$$

et où R, z sont les coordonnées cylindriques de l'étoile. La fonction de distribution serait alors donnée par $f = f(E_1, E_2)$ et Fricke propose $f = \sum_{i,k} \alpha_{ik} E_1^i E_2^k$.

Nous étudions la fonction de distribution dans la direction de la rotation galactique, donc seule va nous intéresser la composante φ. Enfin en première approximation, nous négligerons les variations de R et z et nous prendrons Ω constant.

Nous adopterons finalement

$$f = (2\Omega - \varphi^2)^{\frac{5}{2}} \{ \alpha_{00} + \alpha_{30} (2\Omega - \varphi^2)^3 (R\varphi)^6 + \ldots \}.$$

Dans la méthode statistique employée on prend un développement de la fonction de distribution du voisinage de $\varphi^2 = 2\Omega$. Donc seul le terme de plus bas degré en $(2\Omega - \varphi^2)$ intervient et l'on prendra

$$f \sim \alpha_{00} (2\omega)^{\frac{5}{2}} (\omega - \varphi)^{\frac{5}{2}}, \quad \text{où} \quad \omega^2 = 2\Omega$$

et pour la fonction de répartition :

$$F = 1 - \left(\frac{\omega - \varphi}{b} \right)^{\frac{7}{2}}, \quad \text{avec} \quad b^{-\frac{7}{2}} = \frac{7}{2} \alpha_{00} (2\omega)^{\frac{5}{2}}.$$

2. Matériel utilisé (Vitesses radiales mesurées en kilomètres par seconde). — Pour rendre comparables les différents matériels utilisés, les vitesses ont été rapportées à la moyenne de l'échantillon. On a pris dans les différents catalogues toutes les étoiles pour lesquelles

$$-30^\circ < b < +30^\circ \quad \text{et} \quad 40^\circ < l < 70^\circ \quad \text{ou} \quad 220^\circ < l < 250^\circ.$$

a. Catalogue de l'Observatoire Dunlap [3]. — 62 étoiles de type G et K, pour ce matériel; moyenne de l'échantillon : 11,25; écart type : $\sigma = 68{,}2$;

six plus grandes valeurs rapportées à la moyenne : 53,15, 29,55, 27,15, 27,05, 26,35, 25,25.

b. Catalogue d'Evans [4]. — 61 étoiles de type A, B, G, F et K, $220^o < l < 250^o$; moyenne : $m = -17,7$; écart : $\sigma = 72,5$; six plus grandes valeurs rapportées à la moyenne : 27,3, 26,3, 21, 20,1, 20,1, 19,6.

Les deux échantillons précédents comparables statistiquement ont été mélangés, ce qui donne un échantillon de 123 étoiles qui aura ainsi plus de poids pour l'estimation.

c. Vitesse extraite du catalogue de Wilson [5]. — Étoiles K : 330 étoiles; moyenne : $m = -17,2$; écart : $\sigma = 98$; six plus grandes valeurs rapportées à la moyenne : 63,3, 53,2, 49,6, 48,2, 48,2, 47,4.

— Étoiles G : 145 étoiles; moyenne : $m = -17,9$; écart : $\sigma = 82,5$; six plus grandes valeurs rapportées à la moyenne : 50,9, 47,5, 45,7, 44,6, 42,7, 39,9.

3. *Résultats.* — D'après les essais effectués, il ressort qu'il faut tenir compte de la plus grande valeur de l'échantillon. D'autre part l'estimation fait intervenir la différence entre la $p^{\text{ième}}$ et la $m^{\text{ième}}$ valeur; or cette différence est une variable aléatoire, si l'on prend $m - p$ assez grand on fait en quelque sorte une moyenne. Ces considérations nous ont conduits à prendre

$$p = 1 \quad \text{et} \quad m = 5 \quad \text{ou} \quad m = 6.$$

Nous rappelons que les formules donnant les estimations de ω et b sont du type

$$Z = \frac{y - Mx}{1 - M}, \qquad T = \frac{y - x}{L(1 - M)},$$

avec deux jeux de valeurs des constantes L et M pour chacune des deux méthodes d'estimation.

Matériel.	Rang m.	Estimation par le maximum de vraisemblance $\check{\omega}$.	$\check{b}$.	Estimation linéaire $\hat{\omega}$.	$\hat{b}$.
Evans et Dunlap	5	72	113	88,6	154
	6	73,4	112	85,3	140
Wilson (K)	5	74,3	88	83,9	120
	6	75,6	89	82,4	111
Wilson (G)	5	57	37	63	51
	6	59,1	48	64	60

Remarquons que l'utilisation de la 5e ou de la 6e valeur donne sensiblement le même résultat. Entre les différents matériels l'accord est convenable à l'exception des étoiles G du Wilson; dans ce cas, le désaccord tient au fait que les six valeurs sont très resserrées.

Enfin remarquons que l'estimation linéaire donne systématiquement des résultats plus forts que le maximum de vraisemblance.

4. Intervalles de confiance de l'estimation de ω. — Le problème consiste à trouver la distribution de probabilité de l'estimation $\hat{\omega}$; il nous a semblé difficile. En revanche il est aisé de calculer la probabilité pour que

$$Z < \omega.$$

En effet

$$\Pr(Z < \omega) = \Pr\left(\frac{y - Mx}{1 - M} < \omega\right),$$

en revenant à la variable

$$\theta = \left(\frac{\omega - y}{\omega - x}\right)^k.$$

Il vient

$$\Pr(Z < \omega) = \Pr\left(\theta^{\frac{1}{k}} > M\right) = \Pr(\theta > M^k).$$

Or la fonction de distribution de θ est

$$H(\theta) = 1 - (1 - \theta)^{n-1}, \qquad \text{d'où} \qquad \Pr(Z < \omega) = (1 - M^k)^{n-1}.$$

Le calcul montre que pour l'estimation linéaire

$$\Pr(\hat{\omega} < \omega) \neq 0,52.$$

Par contre, pour l'estimation par le maximum de vraisemblance :

$$\Pr(\breve{\omega} < \omega) \neq 0,85.$$

Pour $M = 0$, Z est égal à la plus grande valeur observée y; on vérifie que $\Pr(y < \omega) = 1$, c'est-à-dire que l'estimation habituelle par la plus grande valeur observée donne la borne inférieure des estimations de la vitesse d'évasion.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) F. Nahon, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1963.

(2) Fricke, *Astronomische Nachrichten*, 280, 1951, p. 193.

(3) *Radial Velocities of* 1 041 *late-type stars*, Publications of the David Dunlap Observatory, II, n° 4, 1956.

(4) Evans, *Monthly Notices*, 117, n° 5, 1957; 119, n° 6, 1958.

(5) R. E. Wilson, *General catalogue of stellar radial velocities*, Carnegie Institut of Washington Publications, vol. 601, 1953.

ASTROPHYSIQUE. — *Le spectre de* Nova Herculis 1960, de 3 100 *à* 5 100 Å. Note (*) de M. **Jean Dufay**, Mlle **Marie Bloch** et M. **Daniel Chalonge**, présentée par M. André Danjon.

Évolution du spectre d'émission du 11 mars au 29 août et étude sommaire de la structure des raies. Le mécanisme de fluorescence de Bowen rend compte de la sélection des raies de O III et N III. Les raies de C II et C III présentent une intensité notable.

Les variations spectrales de *Nova Herculis* 1960 ont été suivies régulièrement à l'Observatoire de Haute-Provence du 11 mars au 29 août, pendant que l'étoile déclinait de la 5e à la 9e magnitude environ. Plus de 125 spectrogrammes ont été rassemblés, sur différents types d'émulsions, couvrant ensemble le domaine 3 100-8 900 Å. L'étude de la région 3 100-5 100 Å, qui fait l'objet de cette Note, repose principalement sur la mesure des clichés obtenus avec le grand spectrographe à réseau, au foyer coudé du télescope de 195 cm d'ouverture ([1]) (dispersions utilisées : 9,7, 19,4 et 40 Å/mm) et avec le spectrographe à deux prismes de quartz et chassis oscillant de Chalonge, monté successivement au foyer Cassegrain des télescopes de 81 et 193 cm (156 Å/mm à 3 800 Å, 88,5 Å/mm à 3 200 Å). On s'est également servi de quelques-uns des clichés pris avec le spectrographe à un prisme de flint au télescope de 120 cm (76 Å/mm à Hγ).

D'après les observations photographiques de Honda ([2]), antérieures à la découverte de Hassel, l'explosion doit s'être produite entre le 27 février, où l'étoile était inférieure à la 10e magnitude, et le 3 mars, où elle a atteint la 3e. Le spectre du 11 mars, déjà sommairement décrit ([3]), correspond bien à celui d'une nova assez rapide peu après le maximum d'éclat. Il montre, sur un fond continu intense, les raies d'émission très élargies de l'hydrogène (jusqu'à H_{10}), de Fe II (4 173-4 178, 4 233, 4 515, 4 549, 4 583, 4 629, 4 924 et 5 018 Å), de He I (4 026 et 4 471 Å), de Ca II (K et H) et probablement quelques raies de N II (N II 4 630,5 inséparable de Fe II 4 629,3). Absente le 11 mars, la raie C II 4 267 Å est déjà bien visible le 17 et se renforce ensuite. C III est caractérisé par des raies plus faibles, surtout 4 187 Å. Aucune raie importante ne se superpose encore au spectre d'émission continu de l'hydrogène au-dessous de la limite de Balmer (*fig.* 1*b*).

Les émissions sont bordées du côté violet par une absorption correspondant, pour toutes les raies étudiées, à la vitesse radiale héliocentrique — 1 265 $\pm$ 20 km/s, qui disparaît autour du 20 mars, en même temps que s'affaiblit le spectre continu. On distingue, dans le corps de chaque raie, quatre maximums d'émission ([4]), dont les deux extrêmes ($\simeq +$ 1 000 et — 800 km/s, ce dernier moins bien défini) semblent parfois dédoublés avec la plus grande dispersion. Le maximum le plus intense est décalé vers le rouge ($V_r \simeq +$ 500 km/s) et séparé d'un maximum peu déplacé

par une profonde dépression ($V_r \simeq + 275$ km/s). Cette structure complexe, mais relativement stable, traduit sans doute l'existence de plusieurs couches en expansion.

La raie He II 4 686 Å, faiblement visible à partir du 20 mars, devient forte au début d'avril et est accompagnée de la raie 3 203 Å de la même série. Alors apparaissent, avec une grande intensité, les raies ultraviolettes de O III excitées, suivant le mécanisme de Bowen ([5]), par la raie de résonance 303,780 Å de He II (3 133, 3 299, 3 312, 3 341, 3 415 et 3 444 Å) ainsi que la sélection des raies de N III (4 097, 4 103 et 4 641 Å) excitées à leur tour par la raie 374,436 Å de O III (*fig.* 1 *c*). Jusque-là O III n'était représenté que par la raie 3 759,9 Å du premier multiplet; dans la suite, les raies non excitées par fluorescence, comme 3 265 Å, demeurent faibles.

La position des maximums et des minimums dans les raies d'émission ne varie guère, mais leur intensité relative change assez vite entre le 6 et le 16 avril; le maximum le moins déplacé ($V_r \simeq - 20$ km/s) devient prépondérant et le reste jusqu'à la fin des observations.

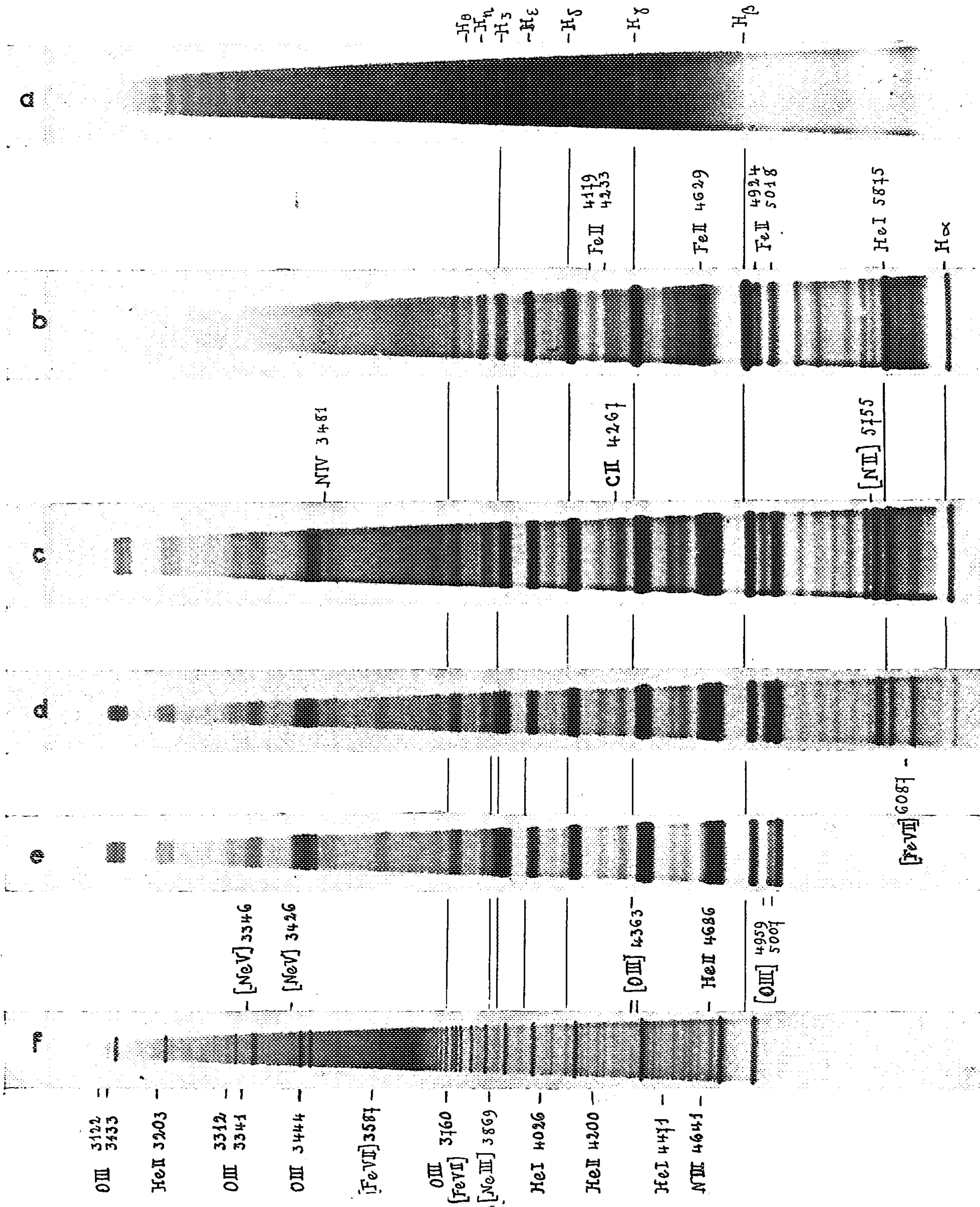
L'évolution se poursuit ensuite, comme à l'ordinaire, par le renforcement des raies d'excitation élevée (He II, N IV 3 479 Å) et l'affaiblissement graduel des raies d'excitation moindre. Dans la région spectrale considérée Fe II disparaît après Ca II. Les raies interdites de [O III] 4 959 et 5 007 Å remplacent les raies voisines de Fe II et He I (*fig.* 1 *d*) et [O III] 4 363 Å prolonge la raie Hγ. Dans l'ultraviolet apparaissent [Ne III] 3 868 et 3 967 Å, [Ne V] 3 346 et 3 425 Å, puis [Fe VII] 3 587 Å (*fig.* 1 *e*), qui est forte en juillet. La raie 3 759,9 Å du même multiplet ne peut être séparée de O III.

Avec la dispersion réduite du spectrographe à prismes de quartz, les raies présentent alors trois maximums, le plus intense vers le centre. Mais [Fe VII] 3 587 Å ne montre que les deux maximums extrêmes; leur séparation paraît un peu plus petite que dans le cas des raies permises ($\simeq$ 1 350 km/s au lieu de 1 600 km/s).

Les quelques spectrogrammes reproduits sur la figure 1 pour illustrer cette évolution ont été pris avec le spectrographe à prismes de quartz. On y a joint le spectre de *S Monocerotis* (type O 6), fréquemment utilisé comme étoile de comparaison, en vue des mesures photométriques, et celui

LÉGENDE DE LA PLANCHE.

a. *S Monocerotis* (O 6), 17 mars 1960; télescope de 81 cm (plaque Kodak 103 *a* D).
b. *Nova Herculis*, 17 mars 1960; télescope de 81 cm (plaque 103 *a* D, pose 8 mn).
c. » » 30 avril 1960; télescope de 81 cm (plaque 103 *a* D, pose 45 mn).
d. » » 17 juillet 1960; télescope de 81 cm (plaque 103 *a* D, pose 180 mn).
e. » » 16 août 1960; télescope de 193 cm (plaque 103 *a* O, pose 50 mn).
f. *Z Andromedæ*, 16 août 1960; télescope de 193 cm (plaque 103 *a* O).


a
b
c
d
e
f
Hβ
Hγ
Hδ
Hα
Fe II 4119 4233
Fe II 4629
Fe II 4924 5018
He I 5875
N IV 3481
C II 4267
[N II] 5755
[Fe VII] 6087
[Ne V] 3346
[Ne V] 3426
[O III] 4363
He II 4686
[O III] 4959 5007
O III 3122 3133
He II 3203
O III 3312 3341
O III 3444
[Fe VII] 3587
O III 3760
[Fe VII]
[Ne III] 3869
He I 4026
He II 4200
He I 4471
N III 4641

de l'étoile symbiotique Z *Andromedæ*, où, à l'exception des transitions de [O III], C III et N IV, toutes les émissions trouvées successivement dans le spectre de *Nova Herculis* se présentent simultanément sous forme de raies fines.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) CH. FEHRENBACH, *Journal des Observateurs*, 43, 1960, p. 85.

(2) A. DERMUL, *Gazette astronomique d'Anvers*, 42, 1960, p. 30.

(3) CH. FEHRENBACH, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2132.

(4) S. WENIGER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4105.

(5) *Astrophysical Journal*, 81, 1935, p. 1.

ASTROPHYSIQUE. — *Classification spectrophotométrique des étoiles* M. Note (*) de M. **André Pedoussaut**, présentée par M. André Danjon.

Nous désirons montrer que les étoiles de type M peuvent être classées avec précision à partir de bandes moléculaires facilement mesurables sur des spectres peu dispersés et situés dans une zone spectrale de grande sensibilité photographique (5 500 à 6 500 Å).

1. *Généralités.* — La classification actuelle des étoiles de type M, est, dans l'ensemble, purement *qualitative* et repose sur l'aspect des bandes dans le visible ou dans le proche infrarouge. Les mesures *quantitatives* sont rares et concernent un nombre d'objets très limité. En outre, la diversité des méthodes a conduit à un classement hétérogène. Nous avons ainsi été amené à rechercher des critères de classification sûrs et facilement applicables aux étoiles faibles.

Contrairement à ce qu'on pourrait penser, le proche infrarouge ne paraît pas être la zone spectrale la plus intéressante pour cette étude : les temps de pose sur plaques 1 N sont importants et leur hypersensibilisation n'offre pas de bonnes garanties pour des mesures spectrophotométriques. Les temps de pose les plus courts peuvent être obtenus, à dispersion égale, entre 5 000 et 6 500 Å sur plaques 103 *a*F.

Dans ce domaine, le spectre des étoiles M présente trois groupes complexes de bandes moléculaires qui apparaissent, en petite dispersion, sous la forme de trois bandes d'absorption intenses et facilement mesurables. Ces bandes sont formées de bandes de la molécule TiO et de bandes non identifiées; nous les désignerons par les lettres A (6 200 Å), B (5 900 Å), C (5 600 Å).

Nous avons mesuré les pourcentages d'absorption de ces bandes, ainsi que ceux des bandes voisines 0,0 (5 168 Å) et 0,1 (5 450 Å) du système α de TiO.

290 spectres d'étoiles M ont été obtenus avec un spectrographe à prismes (dispersion de 165 Å/mm à 5 000 Å et 312 Å/mm à 6 000 Å), monté sur le télescope de 83 cm de l'Observatoire de Toulouse.

Nous désignerons les pourcentages d'absorption correspondants par A, B, C, — 1, 0

2. *Corrélation entre les intensités des différentes bandes.* — *a.* Les pourcentages d'absorption de la bande 0,1 qui est proche de la bande C, comparés à ceux de l'ensemble des bandes 0,1 et 0,0 du système α de TiO, montrent une relation simple (*fig.* 1) : la bande 0,1 est donc apte à représenter l'intensité des bandes du système α. Cette remarque est intéressante car la bande 0,1 est toujours facilement mesurable même dans les types stellaires les plus froids alors que la bande 0,0 devient trop intense et ne peut être obtenue qu'avec des temps de pose deux fois plus importants.

b. La croissance de l'intensité de la bande B est en relation simple avec celle des bandes A, B, C (*fig.* 2). On peut donc indifféremment utiliser cette bande ou l'ensemble A, B, C.

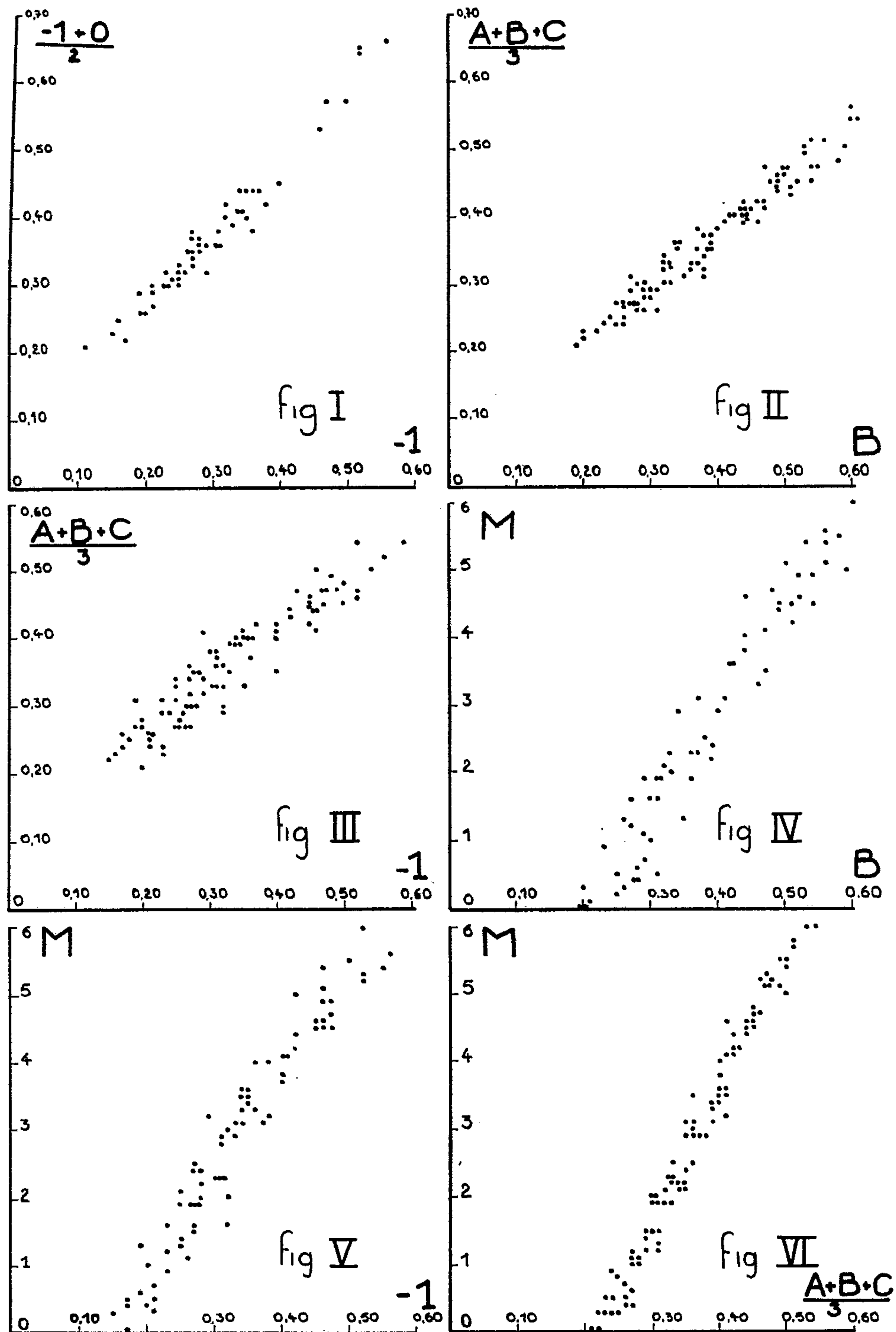


Fig. 1, 2, 3. — Relations entre les intensités des bandes A, B, C, (0,1) et (0,0).
Fig. 4, 5, 6. — Relations entre la classe spectrale et l'intensité des bandes précédentes.

c. Il existe enfin une corrélation évidente entre la croissance de l'intensité de la bande 0,1 et celle de l'ensemble des bandes A, B, C (*fig.* 3).

d. Conclusion : Les bandes A, B, C peuvent donc être utilisées au même titre que les bandes du système α de TiO pour classer les étoiles M à partir des intensités d'absorption moléculaires croissantes.

3. *Corrélations entre l'intensité des bandes et la classe moyenne.* — A partir de l'*ancienne* classification, nous avons établi les graphiques de correspondance entre classe et pourcentage d'absorption des cinq bandes : nous avons effectivement trouvé cinq relations moyennes présentant une sensible dispersion du fait du manque d'homogénéité de l'ancienne classification.

Considérant ces résultats comme une première approximation, nous avons alors utilisé inversement les cinq relations pour obtenir une classe par bande, ce qui a conduit, pour chaque étoile, à cinq classes dont l'écart varie de 0,4 à 0,7 classe seulement. La moyenne a été retenue comme classe *nouvelle*. Une itération a été faite, ce qui a permis de regrouper les étoiles d'une façon plus homogène, comme cela est confirmé par les figures 4 et 5 qui représentent les pourcentages d'absorption des bandes en fonction de la *nouvelle* classe spectrale et où toutes les dispersions importantes ont disparu.

La figure 6 montre que, le cas échéant, la bande B peut seule être utilisée pour classer ces étoiles.

On remarquera qu'on n'a considéré que les types de M 0 à M 6; au-delàs les étoiles sont fortement variables, leur classe pouvant évoluer de plusieur, unités pendant la variation. Les mesures effectuées sur quelques-unes d'entre elles nous ont montré que la classe de ces étoiles peut être obtenue avec autant de précision que précédemment, par simple extrapolation de nos courbes de correspondance.

Un catalogue complet de géantes et de super-géantes du type M, brillantes, établi suivant les idées précédentes, est en cours de réalisation.

Cette méthode pourra être ultérieurement appliquée à des étoiles plus faibles.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Invariants différentiels d'un champ maxwellien.* Note (*) de M. **Jacques Romain**, transmise par M. Frans van den Dungen.

On calcule les invariants différentiels du premier ordre d'un champ maxwellien dans le vide, du type lumineux en un point d'univers et son voisinage. On en déduit une propriété géométrique du champ et un caractère tensoriel de l'onde plane.

En chaque point d'un espace riemannien à quatre dimensions, le tenseur métrique γ_{ij} et un tenseur antisymétrique quelconque φ_{ij} donnent lieu à 24 invariants différentiels du premier ordre dont nous avons donné une expression [1]. (Les notations adoptées ici sont les mêmes que dans cette Note.)

Nous appliquons ces expressions au cas particulier où

1° l'espace est minkowskien :

(1) $\gamma_{44}=1, \qquad \gamma_{11}=\gamma_{22}=\gamma_{33}=-1, \qquad \gamma_{ij}=0 \quad \text{si } i\neq j$ (en tout point);

2° φ_{ij} représente un champ maxwellien, c'est-à-dire obéit aux équations de Maxwell :

$$\varepsilon^{ijkh}\varphi_{jk,h}=0, \qquad \gamma^{hi}\gamma^{jk}\varphi_{ij,k}=0,$$

qui peuvent aussi s'écrire, eu égard à la constance des γ_{ij},

(2) $$\varepsilon^{ijkh}\varphi_{jk:h}=0, \qquad \gamma^{jk}\varphi_{ij:k}=0;$$

3° le champ est du type lumineux au point d'univers considéré P et en son voisinage, c'est-à-dire que les deux invariants $J=\sqrt{\varphi/\gamma}$ et $K=\gamma^{hi}\gamma^{jk}\varphi_{hj}\varphi_{ik}$ sont nuls ainsi que leurs dérivées premières, soit

(3) $$\varepsilon^{hijk}\varphi_{hi}\varphi_{jk}=0, \qquad \gamma^{hi}\gamma^{jk}\varphi_{hj}\varphi_{ik}=0,$$

(4) $$\varepsilon^{hijk}\varphi_{hi}\varphi_{jk:m}=0, \qquad \gamma^{hi}\gamma^{jk}\varphi_{hj}\varphi_{ik:m}=0.$$

Physiquement, ces hypothèses sont vérifiées dans le cas d'un champ électromagnétique en propagation dans le vide.

Les relations (3) permettent de choisir en P le référentiel canonique R de Synge [2], dans lequel on a

(5) $$\varphi_{ij}=\begin{bmatrix} 0 & a & 0 & 0 \\ -a & 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -a & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

et les seize équations (2), (4) permettent d'exprimer seize des $\varphi_{ij.k}$ en fonction des huit autres.

En posant

(6) $$\alpha=\varphi_{14:3}=-\varphi_{23:2}, \qquad \beta=\varphi_{14:2}=\varphi_{23:3}$$

et en remplaçant γ par $-\gamma$ dans les expressions de la Note ([1]) (ce qui est licite), il vient alors

$$I_3 = 4(\alpha^2+\beta^2)^2, \qquad I_5 = \frac{1}{4} I_3^2, \qquad I_6 = I_7 = \frac{1}{2} I_3.$$

et les autres invariants de la suite $I_1, \ldots, I_{24}$ sont nuls.

Ainsi, pour un champ du type considéré il ne subsiste qu'un seul invariant différentiel non nul indépendant :

$$(7\,a,\,b) \qquad I = \alpha^2+\beta^2 = (\varphi_{14:3})^2 + (\varphi_{23:3})^2 = (\varphi_{14:2})^2 + (\varphi_{23:2})^2.$$

Cet invariant peut être interprété physiquement comme suit. Les composantes (5) représentent, dans l'espace euclidien à trois dimensions défini par le référentiel R, une paire de vecteurs de même grandeur (en unités de Gauss) $\overline{E}$ (φ_{14}, φ_{24}, φ_{34}) et $\overline{H}$ (φ_{23}, φ_{31}, φ_{12}), perpendiculaires entre eux et portés par les axes y et z respectivement. En pensant à une onde électromagnétique en propagation (pour laquelle l'axe x serait normal au front d'onde), nous appellerons « front d'onde » la surface S normale en chaque point à l'axe x du référentiel canonique local R. Désignons par C_E, C_H les courbes issues de P sur S et tangentes en chacun de leurs points respectivement aux vecteurs $\overline{E}$ et $\overline{H}$ locaux, par ds_E et ds_H les éléments d'arc portés à partir de P respectivement sur C_E et C_H.

Le trièdre local x, y, z n'est autre que le trièdre de Darboux-Ribaucour attaché en P à chacune des courbes C_E et C_H. Soit x', y', z' le trièdre analogue attaché au point infiniment voisin de P sur C_E, et x'', y'', z'' celui attaché au point infiniment voisin de P sur C_H. On a

$$\varphi_{14:2} = a \lim \frac{\cos(x,\,y')}{ds_E}, \qquad \varphi_{23:2} = a \lim \frac{\cos(x,\,z')}{ds_E},$$

d'où, d'après (7 b),

$$I = a^2 \lim\left[\frac{\sin(x,\,x')}{ds_E}\right]^2 = a^2\left(\frac{d\overline{N}}{ds_E}\right)^2,$$

$\overline{N}$ désignant le vecteur unitaire porté selon la normale à S en P, ou enfin ([3])

$$(8) \qquad I = a^2(\rho_E^2 + \tau_E^2),$$

si ρ_E désigne la courbure normale et τ_E la torsion géodésique de C_E en P. On obtiendrait de même, à partir de (7 a),

$$(9) \qquad I = a^2(\rho_H^2 + \tau_H^2),$$

ρ_H et τ_H étant respectivement la courbure normale et la torsion géodésique de C_H en P.

L'équivalence des expressions (8), (9) de l'invariant I, et la propriété de la torsion géodésique de prendre des valeurs opposées pour deux directions perpendiculaires du plan tangent à S ([3]), entraînent

$$(10) \qquad |\rho_E| = |\rho_H|.$$

Cette propriété est triviale si le front d'onde présente en P un ombilic ou un point à courbure moyenne nulle (cas particuliers : onde plane, onde sphérique). Dans les autres cas, elle caractérise en chaque point du front d'onde la direction des vecteurs $\overline{E}$, $\overline{H}$.

Dans le cas particulier d'une onde plane, il résulte immédiatement de (7) que I est nul. Réciproquement, $I = 0$ entraîne $\rho_E = \rho_H = \tau_E = \tau_H = 0$. La nullité de τ_E et τ_H entraîne que C_E et C_H sont tangentes aux directions principales en P; $\rho_E = \rho_H = 0$ exprime alors que la courbure totale de S en P est nulle. Ainsi, la condition nécessaire et suffisante pour qu'un champ du type considéré ait la structure d'une onde plane est que I soit nul en tout point.

Le calcul des invariants donné au début de cette Note reste valable pour un espace riemannien à signature $(- - - +)$ et un champ φ_{ij} caractérisé seulement par (2), (3), (4), car (1) peut être réalisé localement par un choix approprié du référentiel. Mais l'interprétation physique cesse de s'appliquer.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) J. ROMAIN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1336.

(2) J. L. SYNGE, *Relativity, the special theory*, North-Holland Publishing Cy, Amsterdam, 1956, p. 336.

(3) G. JULIA, *Cours de géométrie infinitésimale*, 5e fascicule, 2e partie, chap. 15, Gauthier-Villars, Paris, 1955.

RELATIVITÉ. — *Sur le calcul du tenseur de courbure à la première approximation relativiste.* Note de M. **António Ribeiro Gomes**, présentée par M. Joseph Pérès.

On calcule, en première approximation, les tenseurs-projection d'espace relatifs au tenseur de courbure de V_4.

1. Soit V_4 la variété espace-temps munie de la métrique hyperbolique normale $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha dx^\beta$ [1] définissant un univers quasi galiléen, les expressions des développements limités des potentiels étant de la forme

$$(1.1)\quad \begin{cases} g_{00} = 1 + \dfrac{1}{c^2}\underset{2}{g}_{00} + \dfrac{1}{c^4}\underset{4}{g}_{00} + \ldots + \dfrac{1}{c^{2p}}\underset{2p}{g}_{00} + O\left(\dfrac{1}{c^{2p+2}}\right), \\ g_{0i} = \dfrac{1}{c^3}\underset{3}{g}_{0i} + \dfrac{1}{c^5}\underset{5}{g}_{0i} + \ldots + \dfrac{1}{c^{2p+1}}\underset{2p+1}{g}_{0i} + O\left(\dfrac{1}{c^{2p+3}}\right), \\ g_{ij} = -\delta_i^j + \dfrac{1}{c^2}\underset{2}{g}_{ij} + \dfrac{1}{c^4}\underset{4}{g}_{ij} + \ldots + \dfrac{1}{c^{2p}}\underset{2p}{g}_{ij} + O\left(\dfrac{1}{c^{2p+2}}\right). \end{cases}$$

Les équations du champ définissant un modèle d'univers du type fluide parfait sont, en coordonnées isothermes [2] :

$$(1.2)\quad \frac{1}{2}\,\square\, G^{\alpha\beta} - g^{\lambda\mu}\Gamma^{\gamma}_{\mu\gamma}\,\partial_\lambda G^{\alpha\beta} - g^{\lambda\mu}g^{\nu\rho}\Gamma^{\alpha}_{\lambda\nu}\Gamma^{\beta}_{\mu\rho}\sqrt{-g} + G^{\alpha\beta}\left(\frac{1}{2}g^{\lambda\mu}\Gamma^{\delta}_{\lambda\delta}\Gamma^{\gamma}_{\mu\gamma} + \frac{1}{4}\Gamma^{\lambda}_{\mu\nu}\,\partial_\lambda g^{\mu\nu}\right) = \chi\sqrt{-g}\left[\rho u^\alpha u^\beta + \frac{p}{c^2}(u^\alpha u^\beta - g^{\alpha\beta})\right]$$

avec, pour ce système de coordonnées, $F^\beta = (1/\sqrt{-g})\,\partial_\alpha(\sqrt{-g}\,.\,g^{\alpha\beta}) = 0$ et le deuxième membre de (1.2) différent de zéro seulement dans un nombre fini ($s = 1, 2, \ldots, N$) de domaines connexes bornés des sections d'espace; on suppose les corps animés d'un mouvement de translation et leurs vitesses $v_s^i = \partial x_s^i/\partial t$ petites devant la vitesse de la lumière [d'après cette hypothèse on a $\partial_0 = (1/c)\,\partial_1^0$ avec $\partial_1^0 = \partial/\partial t$ du même ordre de grandeur que les ∂_i].

Ces hypothèses permettent le calcul des développements limités pour les deux membres de (1.2) et la résolution de ces équations par approximations; calculant dans chaque membre les termes d'ordre minimal en $1/c$ ($\chi = 8\pi G/c^2$) nous obtenons les équations du champ en première approximation :

$$(1.3)\quad \Delta\left[\underset{2}{g}_{00} + \underset{2}{g}_{pp}\right] = 4\chi c^2 m,$$

$$(1.4)\quad \Delta\underset{3}{g}_{0i} = -2\chi c^2 m v^i, \qquad \underset{2}{g}_{pp} = \underset{2}{g}_{11} + \underset{2}{g}_{22} + \underset{2}{g}_{33},$$

$$(1.5)\quad \Delta\left[\delta_i^j\left(\underset{2}{g}_{00} - \underset{2}{g}_{pp}\right) + 2\underset{2}{g}_{ij}\right] = 0.$$

De (1.5) vient $\delta_i^j\left(\underset{2}{g}_{00} - \underset{2}{g}_{pp}\right) = -2\underset{2}{g}_{ij}$, d'où $\underset{2}{g}_{pp} = 3\underset{2}{g}_{00}$ et $\underset{2}{g}_{ij} = \delta_i^j\,\underset{2}{g}_{00}$; par (1.3) nous avons $\Delta\underset{2}{g}_{00} = 8\pi G m$, ce que exprime que la fonction

$U^{00} = \underset{2}{g}_{00}/2$ satisfait aux équations de Laplace Poisson; posons $m = \sum_{s=1}^{N} m_s$ et u_s la solution de $\Delta u_s = 4\pi G m_s$; alors $U^{00} = \sum_{s=1}^{N} u_s$ et de (1.4) résulte $\underset{3}{g}_{0i} = -4 U^{0i}$ avec $U^{0i} = \sum_{s=1}^{N} u_s . v_s^i$ et nous avons, en première approximation :

$$
(1.6)\quad \begin{cases}
g_{00} = 1 + \dfrac{2}{c^2} U^{00} + O\left(\dfrac{1}{c^4}\right), & g^{00} = 1 - \dfrac{2}{c^2} U^{00} + O\left(\dfrac{1}{c^4}\right), \\
g_{0i} = -\dfrac{4}{c^3} U^{0i} + O\left(\dfrac{1}{c^5}\right), & g^{0i} = -\dfrac{4}{c^3} U^{0i} + O\left(\dfrac{1}{c^5}\right), \\
g_{ij} = -\delta_i^j + \dfrac{2}{c^2} \delta_i^j U^{00} + O\left(\dfrac{1}{c^4}\right), & g^{ij} = -\delta_i^j - \dfrac{2}{c^2} \delta_i^j U^{00} + O\left(\dfrac{1}{c_4}\right).
\end{cases}
$$

2. Soit $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ le tenseur de courbure de V_4 et considérons les quatre tenseurs projection d'espace relatifs à $\vec{u}$ (vecteur unitaire tangent à la ligne de temps) ([3])

$$
\begin{array}{llll}
X(\vec{u}) : & X_{\alpha\lambda} = \ {}^*R^*_{\alpha\beta,\lambda\mu}\, u^\beta u^\mu, & Y(\vec{u}) : & Y_{\alpha\lambda} = \ R_{\alpha\beta,\lambda\mu} u^\beta u^\mu, \\
Z(\vec{u}) : & Z_{\alpha\lambda} = -{}^*R_{\alpha\beta,\lambda\mu}\, u^\beta u^\mu, & Z'(\vec{u}) : & Z'_{\alpha\beta} = -R^*_{\alpha\beta,\lambda\mu} u^\beta u^\mu.
\end{array}
$$

Pour le repère naturel associé au vecteur $\vec{u}$ nous avons pour les expressions des tenseurs projection d'espace :

$$
X_{ij} = -\frac{1}{4} g (u^0)^2 \delta_{i0kl}\, \delta_{j0rs} R^{kl,\,rs}, \qquad Y_{ij} = (u^0)^2 R_{i0,\,j0}.
$$

$$
Z_{ij} = -\frac{1}{2}\sqrt{-g}\,(u^0)^2 \delta_{i0lk} R^{lk,}{}_{j0}, \qquad Z'_{ij} = -\frac{1}{2}\sqrt{-g}\,(u^0)^2 \delta_{j0lk} R_{i0,}{}^{lk}.
$$

3. Les expressions (1.6) permettent le calcul, en première approximation des tenseurs projection d'espace (pour chacun d'eux l'ensemble des termes d'ordre minimal en $1/c$) en fonction de U^{00} et U^{0i} :

$$
(a)\quad \begin{cases}
X_{ij} = -\dfrac{1}{4} \delta_{i0kl}\, \delta_{j0rs} \left[-1 + O\left(\dfrac{1}{c^2}\right)\right]\left[1 + O\left(\dfrac{1}{c^2}\right)\right] R^{kl,\,rs}, \\
X_{ij} = \dfrac{1}{4c^2} \delta_{i0kl}\, \delta_{j0rs} (\delta_l^s\, \partial_{kr} U^{00} + \delta_k^r\, \partial_{ls} U^{00} - \delta_k^s\, \partial_{lr} U^{00} - \delta_l^r\, \partial_{ks} U^{00}) + O\left(\dfrac{1}{c^4}\right);
\end{cases}
$$

$$
(b)\quad \begin{cases}
Y_{ij} = \left[1 + O\left(\dfrac{1}{c^2}\right)\right] R_{i0,\,j0}, \\
Y_{ij} = \dfrac{1}{c^2} \partial_{ij} U^{00} + O\left(\dfrac{1}{c_4}\right);
\end{cases}
$$

$$
(c)\quad \begin{cases}
Z_{ij} = -\dfrac{1}{2} \delta_{i0lk} \left[1 + O\left(\dfrac{1}{c^2}\right)\right]\left[1 + O\left(\dfrac{1}{c^2}\right)\right] R^{lk,}{}_{j0}, \\
Z_{ij} = -\dfrac{1}{2c^3} \delta_{i0lk} \left(-2\,\partial_{lj} U^{0k} + 2\,\partial_{kj} U^{0l} + \delta_j^l\, \underset{1}{\partial_{0k}} U^{00} - \delta_j^k\, \underset{1}{\partial_{0l}} U^{00}\right) + O\left(\dfrac{1}{c^5}\right);
\end{cases}
$$

$$
(d)\quad \begin{cases}
Z'_{ij} = -\dfrac{1}{2} \delta_{j0lk} \left[1 + O\left(\dfrac{1}{c^2}\right)\right]\left[1 + O\left(\dfrac{1}{c^2}\right)\right] R_{i0,}{}^{lk}, \\
Z'_{ij} = -\dfrac{1}{2c^3} \delta_{j0lk} \left(-2\,\partial_{il} U^{0k} + 2\,\partial_{ik} U^{0l} + \delta_i^l\, \underset{1}{\partial_{0k}} U^{00} - \delta_i^k \underset{1}{\partial_{0l}} U^{00}\right) + O\left(\dfrac{1}{c^5}\right).
\end{cases}
$$

4. Pour ces expressions nous avons, en dehors des masses

$$X_{ij} = -Y_{ij}, \qquad Z_{ij} = Z'_{ij}.$$

En effet, faisant la vérification pour X_{ij} et Y_{ij} nous avons, pour $i \neq j$ ($i = 3$, $j = 2$ par exemple)

$$X_{32} = -\frac{1}{c^2}\partial_{32}U^{00}, \qquad Y_{32} = \frac{1}{c^2}\partial_{32}U^{00}$$

et pour $i = j$ ($i = j = 2$ par exemple)

$$X_{22} = \frac{1}{c^2}(\partial_{11}U^{00} + \partial_{33}U^{00}), \qquad Y_{22} = \frac{1}{c^2}\partial_{22}U^{00}$$

mais, en dehors des masses, $\Delta U^{00} = 0$ et, alors, pour i et j quelconques $X_{ij} = -Y_{ij}$; faisant la vérification pour Z_{ij} et Z'_{ij} nous avons, pour $i = j$ ($i = 2$, $j = 2$),

$$Z_{22} = \frac{1}{c^3}(2\,\partial_{12}U^{03} - 2\,\partial_{32}U^{01}), \qquad Z'_{22} = \frac{1}{c_3}(2\,\partial_{21}U^{03} - 2\,\partial_{32}U^{01})$$

et pour $i \neq j$ ($i = 3$, $j = 2$ par exemple)

$$Z_{32} = \frac{1}{c^3}\left(2\,\partial_{22}U^{01} - 2\,\partial_{12}U^{02} - \partial_{\underset{1}{0}1}U^{00}\right), \qquad Z'_{32} = \frac{1}{c^3}\left(2\,\partial_{31}U^{03} - 2\,\partial_{33}U^{01} + \partial_{\underset{1}{0}1}U^{00}\right)$$

mais comme, en dehors des masses, $\Delta U^{0i} = 0$ et parce que

$$\frac{1}{c^3}\left(\partial_{\underset{1}{0}}U^{00} + \partial_1 U^{01} + \partial_2 U^{02} + \partial_3 U^{03}\right) = 0$$

dû à la condition $F^0 = \left(1/\sqrt{-g}\right)\partial_\alpha\left(g^{\alpha 0}\sqrt{-g}\right) = 0$ qui doit être vérifiée en première approximation, nous avons $Z_{ij} = Z'_{ij}$ pour i et j quelconques.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) α, β et tout indice grec : 0, 1, 2, 3. i, j et tout indice latin : 1, 2, 3.

(2) F. Hennequin, *Étude mathématique des approximations en relativité générale et en théorie unitaire de Jordan-Thiry*, Paris, 1956.

(3) L. Bel, *La radiation gravitationnelle* (*Thèse*, Paris, 1960).

RELATIVITÉ GÉNÉRALE. — *États de radiation pure en Relativité générale.* Note de (*) M. **Jean Hély**, transmise par M. Frans Van den Dungen.

On définit un état très général de radiation pure, au sens de A. Lichnerowicz, et l'on met en évidence une transformation qui réduit le tenseur métrique à son expression la plus simple.

1. *Théorème.* — Étant données quatre fonctions linéaires et homogènes I, J, K, L, des coordonnées x^1, x^2, x^3, x^4, dont les gradients définissent quatre vecteurs I_γ, J_γ, k_γ, l_γ, de composantes constantes telles que

$$I_\gamma I_\gamma = J_\gamma J_\gamma = k_\gamma k_\gamma = l_\gamma l_\gamma = (I_\gamma \text{ ou } J_\gamma)\,(k_\gamma \text{ ou } l_\gamma) = 0$$

$\left(\text{avec, par exemple : } I_\gamma I_\gamma \equiv \sum_\gamma I_\gamma I_\gamma\right)$, le tenseur de courbure du modèle d'univers de tenseur métrique

$$g_{\alpha\beta} = 1_{\alpha\beta} + l_\alpha u_\beta + u_\alpha l_\beta$$

(où $1_{\alpha\beta}$ représente la matrice-unité et u_α un vecteur de composantes :

$$a l_\alpha + \partial_\alpha b + (I_\alpha J - J_\alpha I) f_0,$$

avec

$$a = l_\gamma f_\gamma b + f_\gamma x^\gamma + F(I, J, L);$$

b désignant une fonction quelconque des x^α, ou de I, J, K, L, et f_0, f_1, f_2, f_3, f_4 cinq fonctions de L) n'est autre que

$$R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = (l_\alpha \partial_\beta - l_\beta \partial_\alpha)(l_\lambda \partial_\mu - l_\mu \partial_\lambda)(F + I_\gamma J_\gamma f_0^2\, IJ)$$

et le tenseur de Ricci $g^{\alpha\mu} R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ peut en conséquence s'écrire

$$R_{\beta\lambda} = -2(I_\alpha J_\alpha)\, l_\beta l_\lambda \frac{\partial^2}{\partial I \partial J}(F + I_\gamma J_\gamma f_0^2\, IJ).$$

Le dit modèle d'univers représente un état de radiation totale pure de vecteur fondamental l_α, au sens de A. Lichnerowicz, si $R_{\beta\lambda}$ n'est pas nul, un état de radiation gravitationnelle pure si $R_{\beta\lambda} = 0$, une variété euclidienne si

$$\frac{\partial^2 F}{\partial I^2}, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial J^2} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial I \partial J} + I_\gamma J_\gamma f_0^2\right)$$

sont nuls (auquel cas on peut, d'ailleurs, annuler $F + I_\gamma J_\gamma f_0^2\, IJ$ par un choix convenable des f_γ).

Il est en outre possible, par une certaine transformation des coordonnées, de simplifier l'expression du tenseur métrique du modèle considéré, sans en changer le type, de telle sorte que les six fonctions f_0, f_γ, b soient nulles.

2. Nous nous contenterons ici de démontrer ce dernier point, le reste étant affaire de calcul.

Pour cela, considérons deux systèmes de coordonnées x^α et x'^α, avec $\alpha = 1, 2, 3$ ou 4, et posons

$$\mathrm{I} = x^2 + ix^3, \quad \mathrm{J} = x^2 - ix^3, \quad \mathrm{K} = x^1 - ix^4, \quad \mathrm{L} = x^1 + ix^4,$$
$$\mathrm{I}' = x'^2 + ix'^3, \quad \mathrm{J}' = x'^2 - ix'^3, \quad \mathrm{K}' = x'^1 - ix'^4, \quad \mathrm{L}' = x'^1 + ix'^4.$$

Si φ, φ_0, φ_1, φ_2, f désignent cinq fonctions de L, Φ une fonction de I′, J′, L′, b une fonction quelconque des x^α et φ', φ'_1, φ'_2, f' les dérivées de φ, φ_1, φ_2, f par rapport à L, la transformation

$$\mathrm{I}' = e^{-f}\mathrm{I} + \int \varphi_1\, d\mathrm{L}, \qquad \mathrm{J}' = e^{f}\mathrm{J} + \int \varphi_2\, d\mathrm{L}, \qquad \mathrm{L}' = \int e^{-\varphi}\, d\mathrm{L},$$
$$\mathrm{K}' = (2b + \mathrm{K})\, e^{\varphi} - \mathrm{I}\varphi_2\, e^{\varphi - f} - \mathrm{J}\varphi_1\, e^{\varphi + f} + \int \varphi_0\, d\mathrm{L}$$

entraîne

$$\begin{aligned}
[\mathrm{A}] \quad & [1_{\alpha\beta} + l'_\alpha(\Phi l'_\beta) + (\Phi l'_\alpha)\, l'_\beta]\, dx'^\alpha\, dx'^\beta \\
&= d\mathrm{I}'\, d\mathrm{J}' + d\mathrm{L}'\, d\mathrm{K}' + 2\Phi(d\mathrm{L}')^2 \\
&= [e^{-f}(d\mathrm{I} - \mathrm{I} f'\, d\mathrm{L}) + \varphi_1\, d\mathrm{L}][e^{f}(d\mathrm{J} + \mathrm{J} f'\, d\mathrm{L}) + \varphi_2\, d\mathrm{L}] \\
&\quad + e^{-\varphi}\, d\mathrm{L}\{\; e^{\varphi}[2\,db + d\mathrm{K} + (2b + \mathrm{K})\,\varphi'\, d\mathrm{L}] \\
&\qquad - e^{\varphi - f}[\varphi_2\, d\mathrm{I} + (\varphi'_2 + \varphi_2\varphi' - \varphi_2 f')\, \mathrm{I}\, d\mathrm{L}] \\
&\qquad - e^{\varphi + f}[\varphi_1\, d\mathrm{J} + (\varphi'_1 + \varphi_1\varphi' + \varphi_1 f')\, \mathrm{J}\, d\mathrm{L}] + \varphi_0\, d\mathrm{L}\} + 2\Phi\, e^{-2\varphi}\, d\mathrm{L}^2 \\
&= d\mathrm{I}\, d\mathrm{J} + (d\mathrm{K} + 2\,db)\, d\mathrm{L} \\
&\quad + [\varphi_0\, e^{-\varphi} + \varphi_1\varphi_2 - \mathrm{IJ}(f')^2 + 2\Phi\, e^{-2\varphi} \\
&\quad + 2b\varphi' + \mathrm{K}\varphi' - \mathrm{I}(\varphi'_2 + \varphi_2\varphi')\, e^{-f} - \mathrm{J}(\varphi'_1 + \varphi_1\varphi')\, e^{f}]\, d\mathrm{L}^2 + (\mathrm{J}\, d\mathrm{I} - \mathrm{I}\, d\mathrm{J})\, f'\, d\mathrm{L} \\
&= (1_{\alpha\beta} + l_\alpha u_\beta + l_\beta u_\alpha)\, dx^\alpha\, dx^\beta,
\end{aligned}$$

avec

$$u_\alpha = a l_\alpha + \partial_\alpha b + (\mathrm{I}_\alpha \mathrm{J} - \mathrm{J}_\alpha \mathrm{I})\, \frac{f'}{2},$$

$$a = l_\gamma f_\gamma b + f_\gamma x^\gamma + \Phi\, e^{-2\varphi} - \mathrm{IJ}\left(\frac{f'}{2}\right)^2 \mathrm{I}_\gamma \mathrm{J}_\gamma,$$

$$2 f_\gamma = \frac{\varphi_0\, e^{-\varphi} + \varphi_1\varphi_2}{\mathrm{L}}\, l_\gamma + \varphi' k_\gamma - e^{-f}(\varphi'_2 + \varphi_2\varphi')\, \mathrm{I}_\gamma - e^{f}(\varphi'_1 + \varphi_1\varphi')\, \mathrm{J}_\gamma,$$

$$\mathrm{I}_\gamma \mathrm{J}_\gamma = l_\gamma k_\gamma = 2, \qquad l_\gamma f_\gamma = l_\gamma k_\gamma \frac{\varphi'}{2} = \varphi',$$

les f_γ étant fonction de L seulement, et Φ (I′, J′, L′) étant une fonction de I, J, L puisque I′, J′, L′ sont respectivement fonction de I et L, de J et L et de L.

Il en résulte que si $g_{\alpha\beta}$ est de la forme [A] dans le système x'^α, il possède, dans le système x^α, l'expression la plus générale donnée en 1 (avec $f_0 = f'/2$ et $\mathrm{F} = \Phi\, e^{-2\varphi} - \mathrm{I}_\gamma\, \mathrm{J}_\gamma\, f_0^2\, \mathrm{IJ}$), les six fonctions F, f_1, f_2, f_3, f_4, f_0 obtenues étant arbitraires comme Φ, φ, φ_0, φ_1, φ_2, f et la fonction b des x^α absolument quelconque. La dernière partie du théorème énoncé en découle par voie de réciprocité. Ainsi qu'on le vérifie aisément, le système de coordonnées x'^α est, d'autre part, isotherme.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le calcul des huit spineurs du second rang dont les composantes sont invariantes par rapport aux transformations du groupe de Lorentz général.* Note (*) de Mme **Judith Winogradzki**, présentée par M. Louis de Broglie.

On expose une méthode qui permet de déterminer les spineurs du second rang à composantes invariantes sans résoudre explicitement les équations d'invariance.

Les huit spineurs du second rang dont les composantes sont invariantes par rapport aux transformations du groupe de Lorentz général constituent la base d'un formalisme qui permet d'obtenir d'une manière immédiate des résultats que le formalisme spinoriel classique ne donne qu'au prix de longs calculs ([1]). Aussi doit-on utiliser des spineurs à composantes invariantes dans presque toutes les applications du nouveau formalisme. Dans cette Note est exposée une méthode de calcul qui permet de déterminer ces spineurs d'une manière relativement rapide.

Dans un système de référence orthonormal ($g_{ik} = \delta_{ik}$) de l'Univers de Minkowski ($x^4 = ict$), la matrice de transformation spinorielle S satisfait à l'équation

$$(1a) \qquad a^i_k \gamma^k = \mathrm{S}^{-1}\gamma^i \mathrm{S}, \qquad \text{où} \quad a^i_k = \frac{\partial x^i}{\partial x'^k}, \qquad \frac{1}{2}(\gamma^i\gamma^k + \gamma^k\gamma^i) = \delta^{ik}.$$

Formons les équations adjointe, transposée et complexe conjuguée de l'équation (1a) ([2]) :

$$(1) \quad \begin{cases} (b) & a^i_k\left(\varepsilon_{(k)}\overset{+}{\gamma}{}^k\right) = \overset{+}{\mathrm{S}}\left(\varepsilon_{(l)}\overset{+}{\gamma}{}^l\right)\overset{+}{\mathrm{S}}{}^{-1} \\ (c) & a^i_k\tilde{\gamma}^k = \tilde{\mathrm{S}}\tilde{\gamma}^i\tilde{\mathrm{S}}^{-1} \\ (d) & a^i_k\left(\varepsilon_{(k)}\overset{*}{\gamma}{}^k\right) = \overset{*}{\mathrm{S}}{}^{-1}\left(\varepsilon_{(l)}\overset{*}{\gamma}{}^l\right)\overset{*}{\mathrm{S}} \end{cases} \qquad (\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 1,\ \varepsilon_4 = -1).$$

(Ne pas sommer sur les indices entre parenthèses.) Posons

$$(2) \quad \begin{cases} (a) & \gamma^k = \mathrm{I}\gamma^k\mathrm{I}^{-1} = -\mathrm{I_U}\gamma^k\mathrm{I_U^{-1}}, & \mathfrak{I} = \mathrm{I} \text{ ou } \mathrm{I_U}, \\ (b) & \varepsilon_{(k)}\overset{+}{\gamma}{}^k = \mathrm{A_T}\gamma^k\mathrm{A_T^{-1}} = -\mathrm{A_E}\gamma^k\mathrm{A_E^{-1}}, & \mathfrak{A} = \mathrm{A_T} \text{ ou } \mathrm{A_E}, \\ (c) & \tilde{\gamma}^k = \mathrm{B}\gamma^k\mathrm{B}^{-1} = -\mathrm{B_U}\gamma^k\mathrm{B_U^{-1}}, & \mathfrak{B} = \mathrm{B} \text{ ou } \mathrm{B_U}, \\ (d) & \varepsilon_{(k)}\overset{*}{\gamma}{}^k = \mathrm{C_T}\gamma^k\mathrm{C_T^{-1}} = -\mathrm{C_E}\gamma^k\mathrm{C_E^{-1}}, & \mathfrak{C} = \mathrm{C_T} \text{ ou } \mathrm{C_E}. \end{cases}$$

(Les indices E, T et U indiquent les changements de signe.) Compte tenu des relations (2), les équations (1) s'écrivent

$$(3) \quad \begin{cases} (a) & a^i_k\gamma^k = (\mathfrak{I}^{-1}\mathrm{S}\mathfrak{I})^{-1}\gamma^i(\mathfrak{I}^{-1}\mathrm{S}\mathfrak{I}), \\ (b) & a^i_k\gamma^k = \left(\mathfrak{A}^{-1}\overset{+}{\mathrm{S}}{}^{-1}\mathfrak{A}\right)^{-1}\gamma^i\left(\mathfrak{A}^{-1}\overset{+}{\mathrm{S}}{}^{-1}\mathfrak{A}\right), \\ (c) & a^i_k\gamma^k = \left(\mathfrak{B}^{-1}\tilde{\mathrm{S}}^{-1}\mathfrak{B}\right)^{-1}\gamma^i\left(\mathfrak{B}^{-1}\tilde{\mathrm{S}}^{-1}\mathfrak{B}\right), \\ (d) & a^i_k\gamma^k = \left(\mathfrak{C}^{-1}\overset{*}{\mathrm{S}}\mathfrak{C}\right)^{-1}\gamma^i\left(\mathfrak{C}^{-1}\overset{*}{\mathrm{S}}\mathfrak{C}\right). \end{cases}$$

Comparons ces quatre équations à l'équation (1 *a*). De l'égalité des membres droits il résulte, d'après le théorème de Pauli, que

$$(4)\quad \begin{cases} (a) & S = \lambda \mathfrak{I}^{-1} S \mathfrak{I} \\ (b) & S = \alpha \mathfrak{A}^{-1} \overset{+}{S}{}^{-1} \mathfrak{A} \\ (c) & S = \beta \mathfrak{B}^{-1} \tilde{S}^{-1} \mathfrak{B} \\ (d) & S = \gamma \mathfrak{C}^{-1} \overset{*}{S} \mathfrak{C} \end{cases}$$

ou

$$(4')\quad \begin{cases} (a) & \lambda S \quad \mathfrak{I} S^{-1} = \mathfrak{I}, \\ (b) & \alpha \overset{+}{S}{}^{-1} \mathfrak{A} S^{-1} = \mathfrak{A}, \\ (c) & \beta \tilde{S}^{-1} \mathfrak{B} S^{-1} = \mathfrak{B}, \\ (d) & \gamma \overset{*}{S} \quad \mathfrak{C} S^{-1} = \mathfrak{C}. \end{cases}$$

Puisque la matrice S est unimodulaire,

$$(5)\qquad \lambda^4 = \alpha^4 = \beta^4 = \gamma^4 = 1.$$

Pour $S = \pm I$,

$$(6)\qquad \lambda = \alpha = \beta = \gamma = 1.$$

Par raison de continuité, (6) est valable pour toutes les transformations de Lorentz propres orthochrones. Les équations (4') expriment donc l'invariance de huit spineurs du second rang dont elles indiquent les locovariances et les plexivariances [3], les valeurs numériques de ces spineurs étant données par les relations (2) :

$$(\mathrm{I})\qquad I^{\alpha}{}_{\beta},\quad (I_U)^{\alpha}{}_{\beta},\quad (A_T)_{\dot\alpha\beta},\quad (A_E)_{\dot\alpha\beta},\quad B_{\alpha\beta},\quad (B_U)_{\alpha\beta},\quad (C_T)^{\dot\alpha}{}_{\beta},\quad (C_E)^{\dot\alpha}{}_{\beta}.$$

Restent à déterminer les flectovariances et les parités internes de ces spineurs. Pour cela il suffit de calculer λ, α, β et γ pour les retournements de l'espace et du temps. En vue de ce calcul, récrivons les équations (4') de manière à mettre en évidence des relations analogues aux relations (2) :

$$(4'')\quad \begin{cases} (a) \quad \mathfrak{I} S \mathfrak{I}^{-1} = \lambda S, & (b) \quad \mathfrak{A} S \mathfrak{A}^{-1} = \alpha \overset{+}{S}{}^{-1}, \\ (c) \quad \mathfrak{B} S \mathfrak{B}^{-1} = \beta \tilde{S}^{-1}, & (d) \quad \mathfrak{C} S \mathfrak{C}^{-1} = \gamma \overset{*}{S}. \end{cases}$$

Pour le retournement de l'espace, $S = \pm k\gamma^4$ ($k = 1$ ou i); les équations (4'') s'écrivent, compte tenu des relations (2),

$$(7)\quad \begin{cases} (a) \begin{cases} \text{pour } \mathfrak{I} = I, & \lambda = 1 \\ \text{pour } \mathfrak{I} = I_U, & \lambda = -1 \end{cases} & (b) \begin{cases} \text{pour } \mathfrak{A} = A_T, & \alpha = -1 \\ \text{pour } \mathfrak{A} = A_E, & \alpha = 1 \end{cases} \\ (c) \begin{cases} \text{pour } \mathfrak{B} = B, & \beta = k^2 \\ \text{pour } \mathfrak{B} = B_U, & \beta = -k^2 \end{cases} & (d) \begin{cases} \text{pour } \mathfrak{C} = C_T, & \gamma = -k^2 \\ \text{pour } \mathfrak{C} = C_E, & \gamma = k^2 \end{cases} \end{cases}$$

Les huit spineurs (I) sont donc du type

$$(\mathrm{II})\qquad \underset{+}{I},\quad \underset{-}{I_U},\quad \underset{-}{A_T},\quad \underset{+}{A_E},\quad \underset{1+}{B} \equiv \underset{i-}{B},\quad \underset{1-}{B_U} \equiv \underset{i+}{B_U},\quad \underset{1-}{C_T} \equiv \underset{i+}{C_T},\quad \underset{1+}{C_E} \equiv \underset{i-}{C_E}.$$

Pour le retournement du temps, $S = \pm\, l\gamma^1\gamma^2\gamma^3$ ($l = 1$ ou i); les équations ($4''$) s'écrivent, compte tenu des relations (2),

$$(8)\quad \begin{cases} (a)\begin{cases}\text{pour } \mathfrak{I} = I, & \lambda = 1\\ \text{pour } \mathfrak{I} = I_U, & \lambda = -1\end{cases} & (b)\begin{cases}\text{pour } \mathfrak{A} = A_T, & \alpha = 1\\ \text{pour } \mathfrak{A} = A_E, & \alpha = -1\end{cases}\\ (c)\begin{cases}\text{pour } \mathfrak{B} = B, & \beta = l^2\\ \text{pour } \mathfrak{B} = B_U, & \beta = -l^2\end{cases} & (d)\begin{cases}\text{pour } \mathfrak{C} = C_T, & \gamma = l^2\\ \text{pour } \mathfrak{C} = C_E, & \gamma = -l^2\end{cases}\end{cases}$$

Les huit spineurs (I) sont donc du type

$$(\text{III})\qquad \overset{+}{I},\quad \overset{-}{I}_U,\qquad \overset{+}{A}_T,\quad \overset{-}{A}_E,\qquad \overset{1+}{B} \equiv \overset{i-}{B},\quad \overset{1-}{B}_U \equiv \overset{i+}{B}_U,\qquad \overset{1+}{C}_T \equiv \overset{i-}{C}_T,\quad \overset{1-}{C}_E \equiv \overset{i+}{C}_E.$$

Ainsi se trouvent complètement déterminés huit spineurs du second rang dont les composantes sont invariantes par rapport aux transformations du groupe de Lorentz général.

Comme le produit de deux spineurs à composantes invariantes est encore un spineur à composantes invariantes, on peut calculer ces huit spineurs à partir de trois d'entre eux. La relation la plus utile résulte des propriétés du spineur I_U (opérateur de parité) : les variances des deux spineurs $\mathfrak{I}$, $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ ou $\mathfrak{C}$ ne se distinguent que par les parités internes qui sont opposées.

(*) Séance du 31 octobre 1950.

(1) Ce formalisme est exposé dans J. WINOGRADZKI, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(2) Les équations (*b*) et (*d*) s'obtiennent en tenant compte de la relation $\overset{*}{a}{}^i_k = \varepsilon_{(i)}\,\varepsilon_{(k)}\,a^i_k$ qui résulte de $\overset{*}{x}{}^i = \varepsilon_{(i)}\, x^i$.

(3) Pour la terminologie et les notations utilisées à partir d'ici, *cf.* par exemple (1).

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Sur la condition de Lorentz.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

La condition de Lorentz établit une relation entre le potentiel scalaire et les composantes du potentiel-vecteur. Elle se trouve sous des expressions diverses en Relativité restreinte et en Électromagnétisme théorique. J'ai l'intention de montrer que ces expressions sont équivalentes, dans les cas fréquents et importants où les effets de relativité sont négligés.

Dans la conception de Lorentz, qui est celle du vide et des charges, en repos ou en mouvement, soient V le potentiel scalaire, $\vec{A}$ le potentiel-vecteur. J'adopte le système d'unités M. K. S. A. rationalisé. Dans un espace improprement euclidien, de signature $(+ - - -)$, le quadrivecteur potentiel électromagnétique [1] est défini, soit par ses composantes contravariantes $\varphi^{\mu}\left(-V, -c\vec{A}\right)$, soit par ses composantes covariantes $\varphi_{\mu}\left(-V, c\vec{A}\right)$. La condition de Lorentz exprime que sa divergence d'espace-temps est nulle :

$$\partial_{\mu}\varphi^{\mu} = 0, \tag{1}$$

soit

$$\operatorname{div}\vec{A} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial V}{\partial t} = 0 \tag{2}$$

ou

$$\operatorname{div}\vec{A} + \mu_0\varepsilon_0\frac{\partial V}{\partial t} = 0. \tag{3}$$

Si maintenant nous considérons une substance caractérisée par les grandeurs μ et ε, nous adopterons, à la place de (3) la relation

$$\operatorname{div}\vec{A} + \mu\varepsilon\frac{\partial V}{\partial t} = 0. \tag{4}$$

Cette relation est satisfaite par les expressions suivantes :

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\,\frac{q\left(t - \frac{r}{v}\right)}{r}, \tag{5}$$

$$d\vec{A} = \frac{\mu}{4\pi}\,\frac{I\left(t - \frac{r}{v}\right)}{r}\,d\vec{l} \qquad \left(v = \frac{1}{\sqrt{\mu\varepsilon}}\right) \tag{6}$$

[2], [3].

Or, nous ne sommes pas assurés de la covariance de (4) dans une transformation de Lorentz, ε et μ satisfaisant à une relation compliquée. Toutefois, nous pourrons accepter l'équation (4) si les effets de relativité sont négligeables; c'est le cas des substances au repos, ou animées de vitesses faibles par rapport à celle de la lumière, et de courants d'intensités habituelles, dont la vitesse électronique est inférieure au millimètre par

seconde. Je considère en outre un milieu non chargé. La densité de charge électrique satisfait à la relation

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\sigma}{\varepsilon}\rho = 0, \tag{7}$$

dont la solution s'écrit

$$\rho = \rho_0(x, y, z)\, e^{-\frac{t}{\theta}}, \tag{8}$$

avec $\theta = \varepsilon/\sigma$. On sait que, pour de nombreux conducteurs, θ est très petit : $1{,}5.10^{-19}$ s pour le cuivre, 2.10^{-12} s pour l'eau de mer, avec $\sigma = 4$ mhos/m. En outre, si nous supposons le régime sinusoïdal établi, nous aurons, d'après (7) :

$$\left(\frac{\sigma}{\varepsilon} + i\omega\right)\rho_0\, e^{i\omega t} = 0, \qquad \rho_0 = 0 \tag{9}$$

Dans ces conditions, les équations de Maxwell s'écrivent

$$\overrightarrow{\text{rot}}\,\mathcal{H} = \left(\varepsilon\frac{\partial}{\partial t} + \sigma\right)\vec{E}, \tag{10}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{E} = -\mu\frac{\partial \vec{\mathcal{H}}}{\partial t}, \tag{11}$$

$$\text{div}\,\vec{E} = 0, \tag{12}$$

$$\text{div}\,\vec{\mathcal{H}} = 0, \tag{13}$$

de sorte que, pour passer du cas $\sigma = 0$ au cas de σ fini, nous devons remplacer l'opérateur $\varepsilon\,(\partial/\partial t)$ par $\varepsilon\,(\partial/\partial t) + \sigma$, et écrire, à la place de (4):

$$\text{div}\,\vec{A} + \mu\varepsilon\frac{\partial V}{\partial t} + \mu\sigma V = 0 \tag{14}$$ [4], [5].

On tire de (14) des conséquences importantes. Partant de (10) et des relations

$$\vec{\mathcal{B}} = \mu\,\vec{\mathcal{H}} = \overrightarrow{\text{rot}}\,\text{A}, \tag{15}$$

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}\,V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \tag{16}$$

on obtient, en tenant compte de (14) :

$$\Delta V - \mu\varepsilon\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} - \mu\sigma\frac{\partial V}{\partial t} = 0, \tag{17}$$

$$\Delta\vec{A} - \mu\varepsilon\frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} - \mu\sigma\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = 0, \tag{18}$$

qui deviennent, en régime sinusoïdal,

$$\Delta V + k^2 V = 0, \tag{19}$$

$$\Delta\vec{A} + k^2\vec{A} = 0, \tag{20}$$

avec

(21) $$k = \sqrt{\mu\varepsilon\omega^2 - i\mu\sigma\omega} \qquad [\mathcal{R}(k) > 0,\ \mathcal{I}(k) < 0],$$

ce qui justifie l'usage de potentiels de Hertz, de fonctions de Bromwich, ou de fonctions dyadiques de Green en e^{-ikr}/r, fait par de nombreux auteurs.

Nous pouvons appliquer la relation (14) à la détermination du rayonnement d'un doublet électrique ou d'un doublet magnétique, dont nous déterminons facilement le potentiel-vecteur. Nous trouvons facilement l'expression vectorielle des champs sous la forme :

1° pour le doublet électrique, avec $\vec{\mathrm{M}}_0 = \vec{\mathrm{I}}_0\, l$:

(22) $$\vec{\mathrm{E}} = -\frac{i}{4\pi\omega\varepsilon'}\,\overrightarrow{\mathrm{rot\,rot}}\left(\vec{\mathrm{M}}_0\,\frac{e^{-ikr}}{r}\right),$$

(23) $$\vec{\mathcal{H}} = \frac{1}{4\pi}\,\overrightarrow{\mathrm{rot}}\left(\vec{\mathrm{M}}_0\,\frac{e^{-ikr}}{r}\right);$$

2° pour le doublet magnétique, avec $\ddot{\mathrm{M}}_0 = \mathrm{SI}_0$, $\vec{\mathrm{M}}_0$ dirigé suivant l'axe :

(24) $$\vec{\mathrm{E}} = -\frac{i\omega\mu}{4\pi}\,\overrightarrow{\mathrm{rot}}\left(\vec{\mathrm{M}}_0\,\frac{e^{-ikr}}{r}\right),$$

(25) $$\vec{\mathcal{H}} = \frac{1}{4\pi}\,\overrightarrow{\mathrm{rot\,rot}}\left(\vec{\mathrm{M}}_0\,\frac{e^{-ikr}}{r}\right);$$

dans (22) ε est remplacé par $\varepsilon' = \varepsilon - i(\sigma/\omega)$, conséquence de (10)-(13), ce qui conduit, pour l'expression du potentiel scalaire d'une charge $q_0\,e^{i\omega t}$, à

(26) $$\mathrm{V} = \frac{q_0}{4\pi\varepsilon'}\,\frac{e^{i\omega t - ikr}}{r}.$$

Notons que nous avons ici deux charges en présence, cas différent de celui d'une seule charge et d'une source (6).

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) M.-A. Tonnelat, *Les principes de la théorie électromagnétique et de la relativité*, Masson, Paris, 1959, relations (IX-10), p. 201, et (IX-14), p. 202.

(2) M. Jouguet, *Le champ électromagnétique*, coll. A. Colin, 1935, p. 143-146; *Traité d'Électricité théorique*, III, Gauthier-Villars, Paris, 1960, p. 51-57.

(3) G. Bruhat et G. Goudet, *Électricité*, Masson, Paris, 7e éd., 1959, p. 661-668.

(4) J. A. Stratton, *Electromagnetic theory*, Mc Graw Hill, 1re éd., 1941, p. 27, relation (27).

(5) J. Slater et N. Frank, *Electromagnetism*, Mc Graw Hill, 1947, p. 88.

(6) É. Durand, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1862; *Essai sur une théorie classique de la création et de l'annihilation des charges électriques*, Gauthier-Villars, Paris, 1957.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Étude au premier ordre d'un système optique formé de quatre lentilles quadrupolaires électrostatiques.* Note (*) de M. **Daniel Dhuicq**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans notre recherche de systèmes de quatre lentilles quadrupolaires équivalents à des systèmes stigmatiques au premier ordre ([1]), nous étudions ici plus généralement les propriétés optiques d'un tel système, indépendamment de toute condition de stigmatisme, mais dans le but de trouver, finalement, un ensemble de valeurs des paramètres pour lequel le système soit équivalent à un système de révolution.

1. Description du système. — Le système est formé de quatre lentilles (*fig.* 1), de même longueur efficace l (modèle rectangulaire) et possède un plan de symétrie géométrique et électrique P. l est prise pour unité de longueur. Les valeurs numériques sont : $\lambda = 0{,}4$; $\theta = 0{,}27$, avec $l = 10$ mm et le rayon du cercle de gorge, $a = 2$ mm.

Les paramètres électriques, x_1 et x_2 sont reliés à l, a, et à la tension appliquée aux électrodes Φ_1 ou Φ_2 (la tension d'accélération des particules étant Φ_0), de deux façons différentes selon le mode d'excitation des électrodes. Pour les calculs, si l'on suppose l'excitation symétrique, le paramètre x est donné par la formule habituelle.

$$x = \frac{l}{a}\sqrt{\frac{\Phi}{\Phi_0}}. \tag{1}$$

Mais pour les expériences, on a utilisé une excitation dissymétrique négative : au lieu d'avoir sur les électrodes les potentiels $+\Phi$ et $-\Phi$ on a 0 et -2Φ ; dans ce cas :

$$x = \frac{l}{a}\sqrt{\frac{\dfrac{\Phi}{\Phi_0}}{1 - \dfrac{\Phi}{\Phi_0}}}. \tag{2}$$

2. Étude expérimentale. — Le système est utilisé comme lentille de projection dans un microscope électronique dont l'objectif possède la symétrie de révolution. Les tensions $-2\Phi_1$ et $-2\Phi_2$ sont appliquées aux quadrupôles en prélevant une partie de la haute tension d'accélération sur des chaînes de résistances. Pour déterminer les éléments cardinaux du système dans les deux plans de sections principales (xz) et (yz) en fonction des tensions appliquées (c'est-à-dire en fonction de x_1 et x_2), on mesure les positions des foyers images par rapport à la face terminale « efficace » du système, soit p_x/l et p_y/l (en valeurs réduites), et d'autre part les distances focales f_x/l et f_y/l, en faisant varier x_1 et x_2. On aboutit à deux réseaux doubles de courbes $p_{x,y}/l = \text{Cte}$ et $f_{x,y}/l = \text{Cte}$ dans le plan (x_1, x_2). Sur ces deux graphiques, on peut tracer les courbes $p_x/l = p_y/l$ et $f_x/l = f_y/l$; leurs points d'intersection, s'ils existent, correspondent à un

fonctionnement stigmatique du système pour tous les points conjugués de l'axe OZ, vu sa symétrie par rapport au plan P.

2.1. *Position des foyers.* — On mesure sur l'écran fluorescent, les dimensions de la projection d'un petit diaphragme circulaire muni d'une grille irrégulière, situé à une distance connue de la sortie du système, les centres

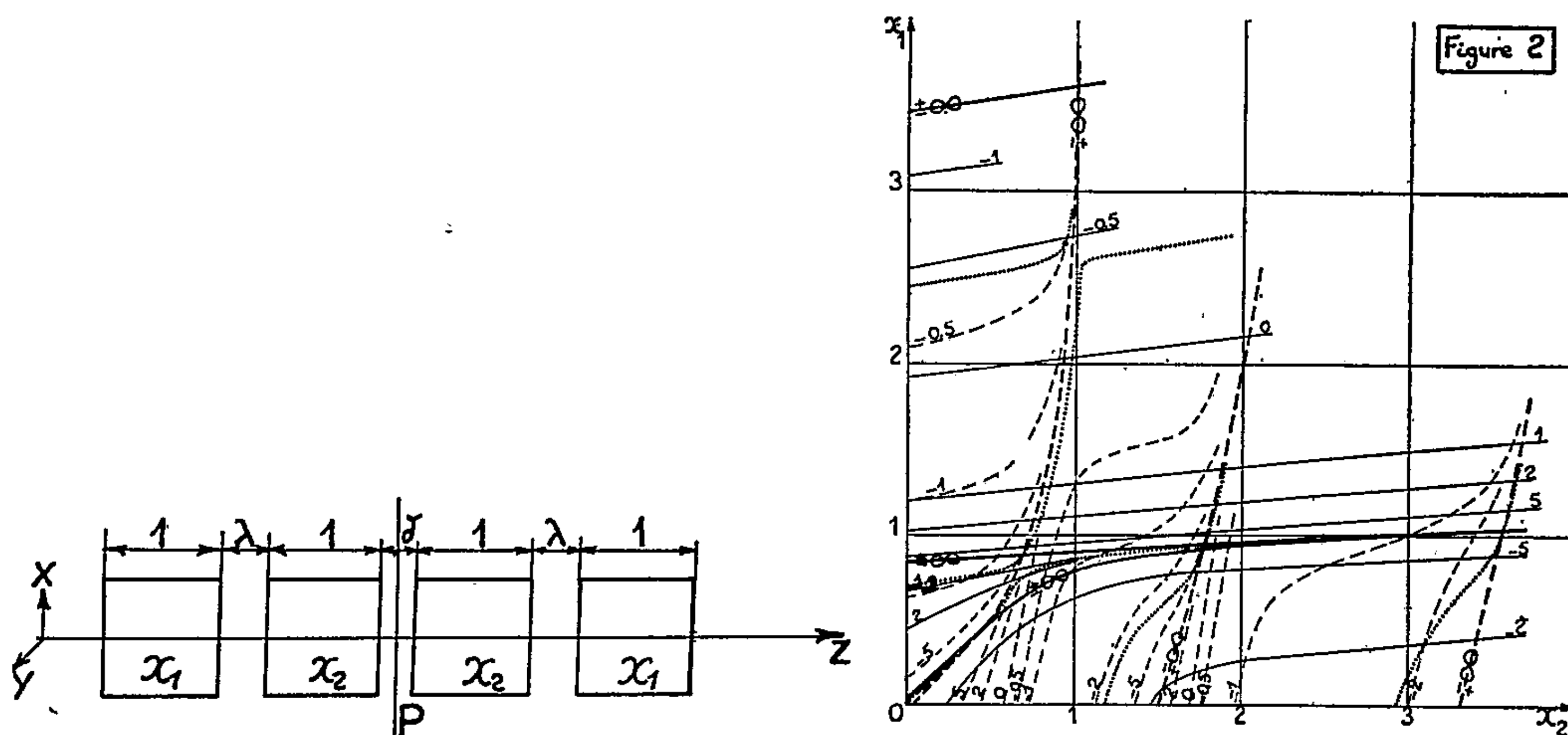


Fig. 1.

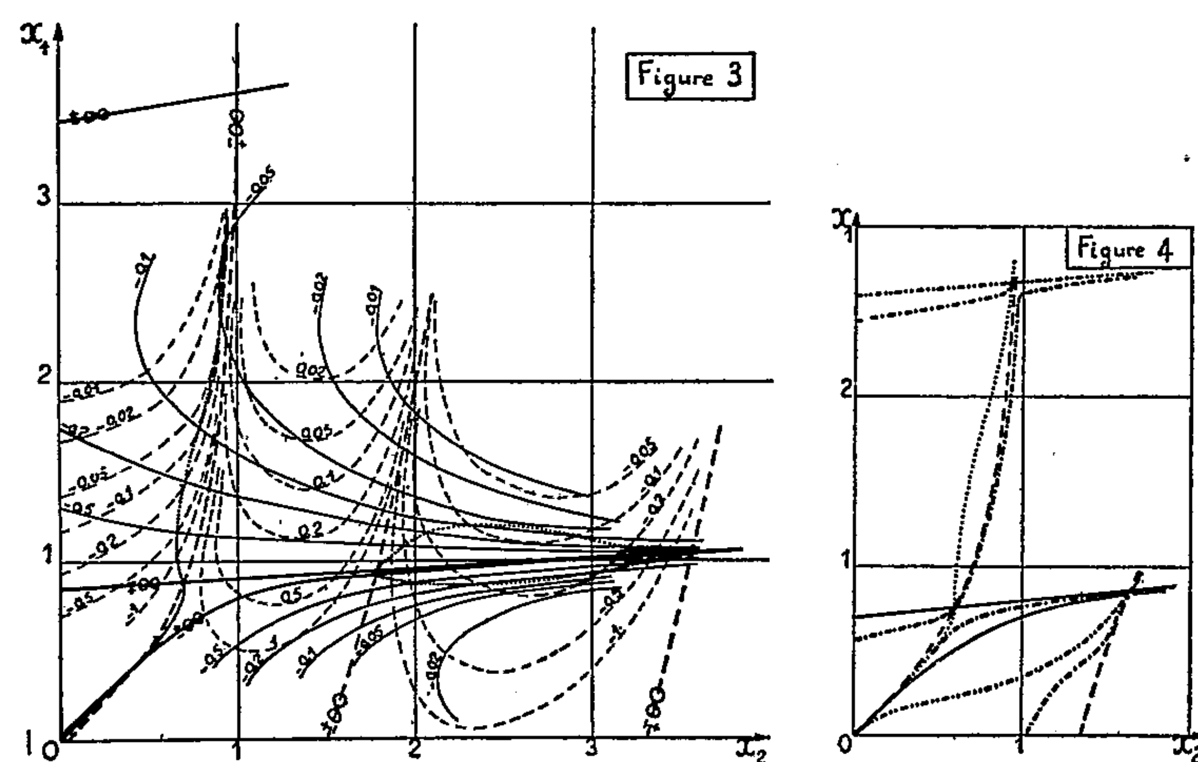


Fig. 2.

——— Courbes p_x/l = Cte; — — — Courbes $p_y/l = \pm\infty$;
━━━ » $p_x/l = \pm\infty$; ······· » $p_x/l = p_y/l$.
- - - » p_y/l = Cte;

Fig. 3.

——— Courbes f_x/l = Cte; — — — Courbes $f_y/l = \pm\infty$;
━━━ » $f_x/l = \pm\infty$; ······· » $f_x/l = f_y/l$.
- - - » f_y/l = Cte;

Fig. 4.

——— Courbes p_x/l ou $f_x/l = \pm\infty$; -····· Courbes $z_x/l = z_y/l$;
— — — » p_y/l ou $f_y/l = \pm\infty$; ······· » $f_x/l = f_y/l$.
-·-·- » $p_x/l = p_y/l$;

de projection étant pratiquement les foyers images F'_x et F'_y. L'aspect des irrégularités dans l'ombre renseigne sur le sens de p/l.

2.2. *Mesure des distances focales.* — La valeur des distances focales est déduite de la mesure des grandissements observés pour de petits objets de grandeur connue : réplique de réseau optique et grains de latex. Comme le grandissement de l'objectif est en principe fonction de la position des foyers, la distance focale f/l est fonction du grandissement total G et de p/l (au 2e degré). En fait, on a utilisé une formule approchée de la forme

$$\frac{f}{l} = -\frac{k}{G}, \qquad (3)$$

où $k = \text{Cte} > 0$, dépendant des caractéristiques du microscope. L'erreur due à l'emploi de (3) est négligeable devant les autres erreurs pour $|p/l| \leqq 0{,}1$: dans ce cas l'erreur restante est de l'ordre de $\Delta|f/l|/|f/l| \leqq 0{,}1$ Pour $0{,}1 < |p/l| \leqq 1$, on a $\Delta|f/l|/|f/l| \leqq 0{,}2$.

3. CALCULS. — Le principe des calculs a été indiqué ([1]), mais ici $\lambda \neq 0$. On obtient les expressions de $l/f_{x,y}$, $z_{x,y}/l$ (où z = position du plan principal objet par rapport à la face d'entrée « efficace » du système : $z = f - p$), qui sont fonctions de x_1, x_2, $\text{tg}\,x_1$, $\text{th}\,x_1$, $\text{tg}\,x_2$ et $\text{th}\,x_2$. Les calculs ont été effectués avec une machine IBM 650. On a pu alors en déduire les valeurs théoriques de $p_{x,y}/l$ et tracer les graphiques correspondants.

4. RÉSULTATS. — Les graphiques expérimentaux sont donnés sur les figure 2 et 3. La figure 4 est le graphique théorique où l'on n'a représenté que les courbes $p_{x,y}/l$ ou $f_{x,y}/l = \pm\infty$ et $f_x/l = f_y/l$, $z_x/l = z_y/l$, $p_x/l = p_y/l$.

L'écart entre valeurs théoriques et expérimentales, peut s'expliquer par les erreurs expérimentales, mais aussi par l'emploi du modèle rectangulaire dans les calculs, qui ne tient pas compte de l'interaction des champs entre deux lentilles successives. Il n'existe qu'un seul point de fonctionnement stigmatique qui est caractérisé par les valeurs suivantes :

Grandeurs expérimentales.	Grandeurs théoriques.	Grandeurs expérimentales.	Grandeurs théoriques.
$x_1 = 2{,}70$	$x_1 = 2{,}67$	$\frac{f}{l} = -0{,}047$	$\frac{f}{l} = -0{,}05$
$x_2 = 0{,}93$	$x_2 = 0{,}925$	$(G \simeq 13\,000)$	$\frac{z}{l} = 0{,}38$
$\frac{p}{l} = -0{,}43$	$\frac{p}{l} = -0{,}43$		

Pour ce point, le système de très forte convergence, a son foyer immergé; il peut servir de lentille de projection, mais non d'objectif.

(*) Séance du 31 octobre 1960.
([1]) D. DHUICQ et A. SEPTIER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2031.

(*Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité,*
33, *avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *Calcul de la fonction d'interférence des diagrammes Debye-Scherrer fournis par de très petits cristaux homoatomiques de forme cubique, cristallisant dans le système CFC.* Note (*) de M. **Paul Larroque**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le calcul est fait, par application de la formule de Debye, pour des cristaux comprenant de 14 à 1 099 atomes.

Germer et White [1], James [2] et Morozumi et Ritter [3] ont successivement publié une méthode de calcul des intensités des diagrammes Debye-Scherrer obtenus pour de très petits édifices cubiques homoatomiques cristallisant respectivement dans les systèmes CFC, CS et CC.

Le but de cet article est d'appliquer la méthode de Morozumi et Ritter aux cristaux CFC afin d'apporter une réponse précise à un problème que Germer et White n'avaient traité qu'au prix d'une certaine approximation.

L'idée essentielle de ce genre de calcul est d'abandonner la notion de plans réticulaires, à vrai dire imprécise pour un cristal dont la dimension moyenne est égale à quelques fois l'arête a de la maille élémentaire et d'étudier directement les interférences entre les ondes diffractées par les divers atomes du réseau, c'est-à-dire de considérer le cristal comme une grosse molécule qui se présenterait successivement au faisceau incident sous toutes les orientations possibles [4].

Dans ces conditions, la fonction d'interférence est représentée par le deuxième facteur de l'intensité moyenne diffractée, elle-même donnée par la formule de Debye, qui s'écrit ici :

$$\mathrm{I} = f^2 \sum_j \frac{\sin a_j x}{a_j x};$$

f, facteur de diffusion atomique;
$a_j = r_j/a$;
r_j, distance entre deux atomes quelconques du réseau;
$x = 4\pi a \sin\theta/\lambda$;
θ, angle de diffraction;
λ, longueur d'onde du faisceau,

La fonction à étudier peut s'écrire

$$\mathrm{G} = \sum_j \mathrm{A}_j \frac{\sin a_j x}{a_j x},$$

A_j étant la fréquence de répétition de r_j dans l'édifice considéré (y compris la distance nulle d'un atome avec lui-même).

Une première difficulté consiste en la détermination des A_j autrement que par un dénombrement direct sur un modèle, procédé qui s'avère rapide-

ment inadéquat pour les cristaux d'arête supérieure à 2 *a* [5]. On est donc amené à établir des formules de récurrence reliant les A_j aux composantes X, Y, Z de r_j et à l'arête *n a* du cristal (tableau I).

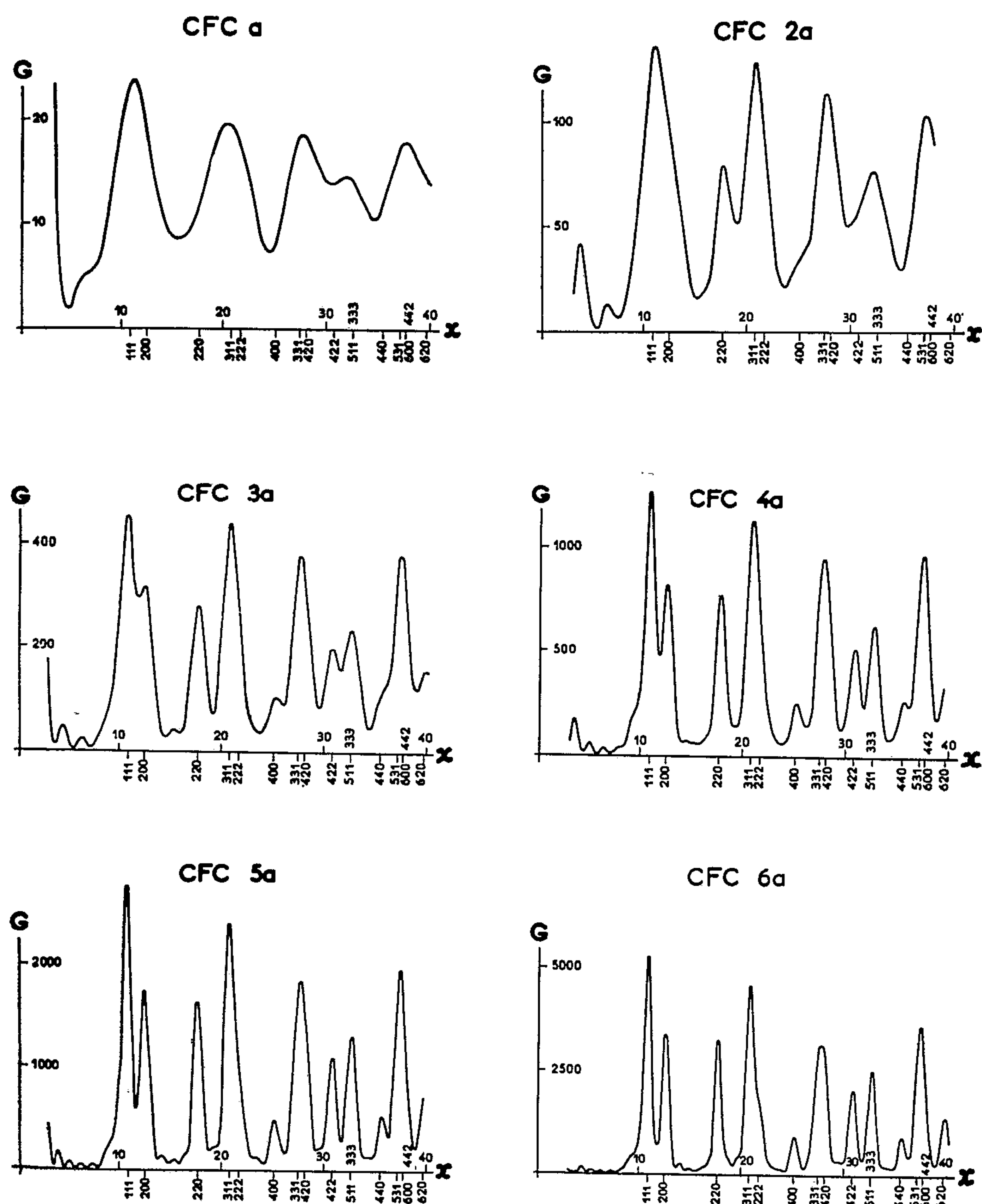


Fig. 1. — Fonction d'interférence calculée pour des cubes à faces centrées d'arêtes *a*, ..., 6 *a* contenant respectivement 14, 63, 172, 365, 666 et 1 099 atomes.

La deuxième difficulté est ensuite le calcul de la somme de la série. Celui-ci n'est abordable que par la mise en œuvre d'un calculateur électronique. Nous avons utilisé l'ensemble IBM-650 de l'Institut de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Toulouse. La figure 1 represente les résultats obtenus avec des cubes d'arêtes *a*, 2 *a*, 3 *a*, 4 *a*, 5 *a*, 6 *a*.

L'examen des courbes appelle les remarques suivantes :

1° Les anneaux « naissent » bien en gros à l'endroit prévu par la relation de Bragg. Une étude locale précise du premier maximum montre cependant des fluctuations de position diminuant en valeur absolue à mesure que l'édifice grossit (*fig.* 2).

r_j		A_j	Vérification en fin de calcul
r_{ss} = distance entre deux sommets du réseau simple		$A_{ss} = 8kk'(n+1-X)(n+1-Y)(n+1-Z)$	$\Sigma A_{ss} = (n+1)^6$
r_{cc} = distance entre deux centres de face	faces parallèles	$(A_{cc})_{/\!/} = 8kk'\left[(n+1-X)(n-Y)(n-Z) + (n+1-Y)(n-Z)(n-X) + (n+1-Z)(n-X)(n-Y)\right]$	$\Sigma A_{cc} = 9(n+1)^2 n^4$
	faces perpendicul.	$(A_{cc})_{\perp} = 16kk'(n-X)\left(n+\frac{1}{2}-Y\right)\left(n+\frac{1}{2}-Z\right)$	
r_{sc} = distance entre un sommet et un centre de face		$A_{sc} = 16kk'(n+1-X)\left(n+\frac{1}{2}-Y\right)\left(n+\frac{1}{2}-Z\right)$	$\Sigma A_{sc} = 6n^2(n+1)^4$

$$k = \begin{cases} 1 & \text{si } X, Y, Z \neq 0 \\ \frac{1}{2} & \text{si } X \text{ ou } Y \text{ ou } Z = 0 \\ \frac{1}{4} & \text{si } \begin{cases} X \text{ et } Y, \text{ ou } Y \text{ et } Z, \\ \text{ou } Z \text{ et } X = 0 \end{cases} \\ \frac{1}{8} & \text{si } X = Y = Z \end{cases} \qquad k' = \begin{cases} 1 & \text{si } X = Y = Z \\ 3 & \text{si } X = Y \text{ ou } Y = Z \text{ ou } Z = X \\ 6 & \text{si } X \neq Y \neq Z \end{cases}$$

TABLEAU I. — *Calcul des* A_j.

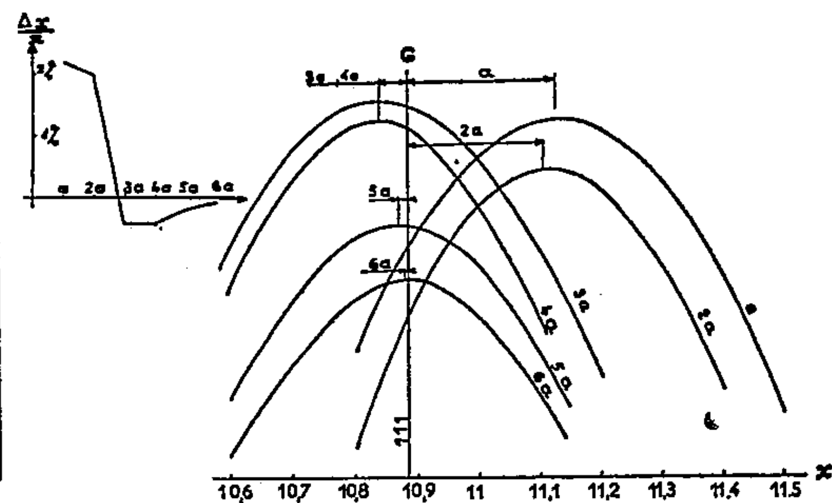


Fig. 2.

Fig. 2. — Étude locale de la position du premier maximum de la fonction d'interférence de cristaux cubiques du système CFC (aucune attention ne doit être prêtée à la position des courbes en ordonnées). *En haut, à gauche*, les écarts relatifs $\Delta x/x$ ont été représentés en fonction de la dimension des cristaux.

2° La largeur des pics au demi-maximum est bien constante, résultat en accord avec les observations expérimentales antérieures ([6]).

3° Pour un *anneau* donné, le contraste est de plus en plus net à mesure que l'édifice grossit.

4° Pour un *diagramme* donné, le contraste des anneaux extérieurs peut paraître en désaccord avec les résultats expérimentaux. Il ne faut pourtant pas oublier que la fonction représentée n'est qu'*un* facteur de l'intensité.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) L. H. GERMER et A. H. WHITE, *Phys. Rev.*, 60, 1941, p. 447.

(2) R. W. JAMES, *The optical principles of the diffraction of X-Rays*, London, Bell and Sons, 1954, p. 526.

(3) C. MOROZUMI et H. L. RITTER, *Acta crystal.*, 6, 1953, p. 588.

(4) A. GUINIER, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956, p. 428.

(5) L. LAFOURCADE, *Thèse*, Toulouse, 1952.

(6) *Ex* : la distance $\sqrt{26}/2.\ a$ est réalisée 40 896 fois dans un cristal CFC cubique d'arête 6 *a*.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Système à contre-réaction équivalent à un circuit électrique comportant une ligne.* Note (*) de M. **Stefan Wegrzyn**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur étudie la stabilité d'un circuit électrique comportant une ligne en déterminant le système à contre-réaction équivalent et en appliquant alors les critères connus de la théorie des asservissements.

Considérons le schéma de la figure 1 qui représente un système électrique comportant une ligne de transport d'énergie : Z_1 est l'impédance interne de la source, Z_2 celle de la charge, r, g, c et l sont les paramètres caractéristiques de la ligne et L sa longueur.

Les régimes transitoires des tensions ou des courants dans un tel système sont définis par la relation générale

$$(1) \qquad F(p, X) = E(p)\, A \frac{e^{-\gamma X} + N e^{-\gamma(2L - X)}}{(1 - MNe^{-2\gamma L})}$$

dans laquelle

X est la position d'un point sur la ligne;
F (p, X) est la transformée de la tension ou du courant;
$\gamma = \sqrt{(r + pl)(g + pc)}$, le coefficient de transmission de la ligne;
$Z_c = \sqrt{(r + pl)/(g + pc)}$, l'impédance caractéristique de la ligne;
A, M, N des coefficients définis de la manière suivante :

Dans le cas d'une tension :

$$A = \frac{Z_c}{Z_c + Z_1}, \qquad M = \frac{Z_1 - Z_c}{Z_c + Z_1}, \qquad N = \frac{Z_2 - Z_c}{Z_c + Z_2}.$$

Dans le cas d'un courant :

$$A = \frac{1}{Z_c + Z_1}, \qquad M = \frac{Z_c - Z_1}{Z_c + Z_1}, \qquad N = \frac{Z_c - Z_2}{Z_c + Z_2}.$$

M et N sont les coefficients de réflexion.

A l'extrémité de la ligne où X = L, les régimes transitoires sont définis par la relation

$$(2) \qquad F(p, L) = E(p)\, A \frac{(1 + N)\, e^{-\gamma L}}{1 - MNe^{-2\gamma L}}.$$

Cette relation montre que le circuit électrique considéré est équivalent au système à contre-réaction dont le schéma-bloc est représenté sur la figure 2, l'expression de la transmittance d'un tel système étant exactement la même que celle déduite de la relation (2).

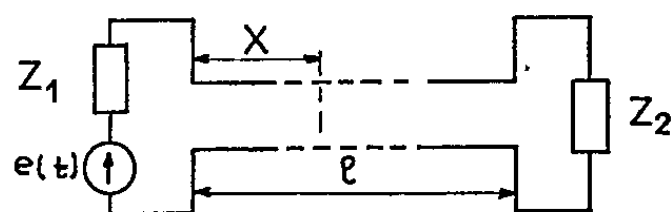
En conséquence, l'analyse de la stabilité du circuit électrique peut se

ramener à l'étude de la stabilité du système à contre-réaction équivalent dont la transmittance en boucle ouverte, s'écrit

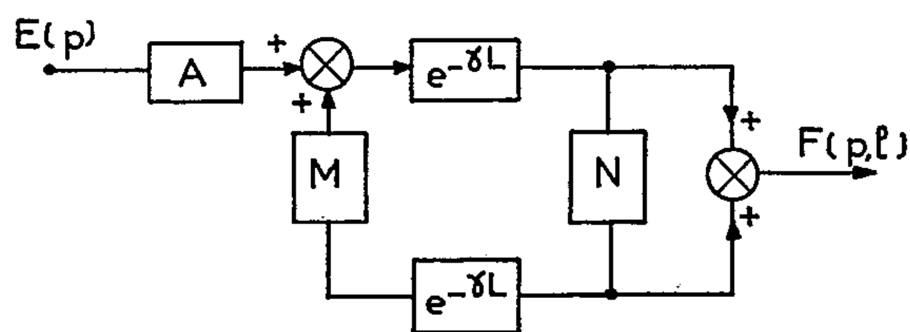
$$K(p) = MNe^{-2\gamma L}.$$

L'utilisation d'un des critères de stabilité de la théorie des asservissements, le critère de Nyquist par exemple, devient possible. Ce critère appliqué au système à contre-réaction de la figure 2 conduit alors à la condition suivante de stabilité :

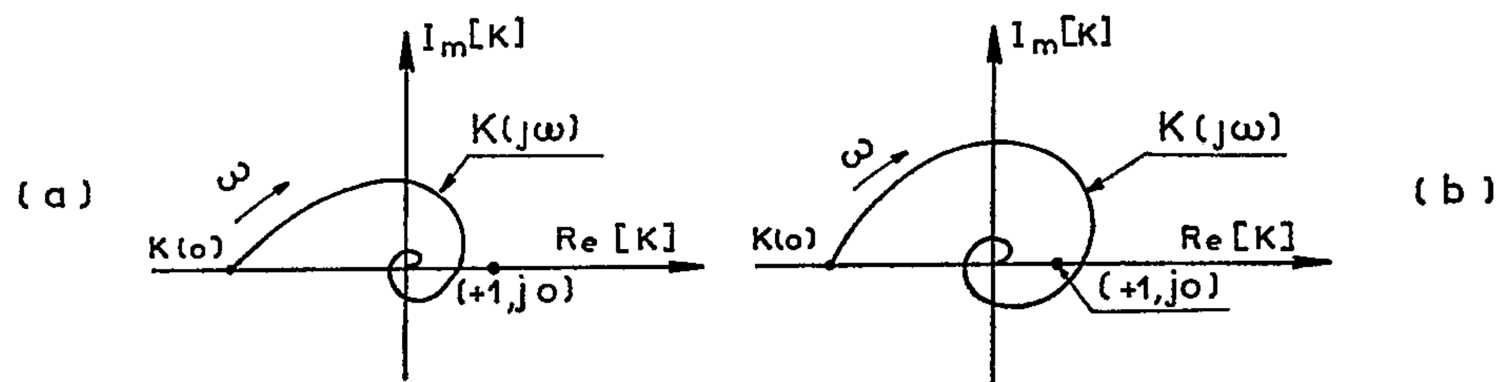
Le point (1, *j*o) du plan K pris au sens de Riemann, doit être situé en dehors du lieu de Nyquist de la fonction $K = MNe^{-2\gamma L}$ qui caractérise les propriétés dynamiques du circuit électrique comportant la ligne.



— Figure . 1 —



— Figure . 2 —



— Figure . 3 —

Les figures 3 représentent le lieu de Nyquist de la fonction $K = MNe^{-2\gamma L}$, la figure (*a*) correspond à un système stable, la figure (*b*) à un système instable.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) S. Wegrzyn, *Les diagrammes d'espace appliqués aux régimes transitoires dans les lignes électriques* (*Thèse de Doctorat*, Université de Toulouse, 1960).

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle de l'E.N.S.E.E.H., 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE. — *Sur un modèle à sphères rigides dans la théorie du déplacement et de l'élargissement par chocs des raies spectrales. Sphères rigides attractives et répulsives.* Note (*) de MM. **Frédéric Schuller** et **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Lecomte.

Extension d'un calcul précédent aux potentiels répulsifs. On obtient un terme proportionnel à la masse réduite et qui pourrait expliquer les déplacements vers le bleu, observés avec des perturbateurs légers.

La précédente Note ([1]) concerne le calcul du déplacement et l'élargissement d'une raie spectrale, dus aux chocs avec des atomes perturbateurs en utilisant un modèle à sphères rigides. Nous avons appliqué une méthode de perturbation à la fonction d'onde du mouvement relatif des deux atomes entrant en collision. Nous pourrions ensuite constater que les résultats obtenus pour un potentiel attractif — b/r^6 coïncident avec ceux que fournit la théorie classique de Weisskopf-Lindholm, lorsque dans celle-ci on tient compte du rayon fini des atomes, ce qui permet de distinguer entre chocs centraux et non centraux. Il est facile de généraliser ce résultat en incorporant dans le potentiel d'interaction un terme répulsif de la forme a/r^{12}. On obtient ainsi, pour le déplacement, une contribution opposée quant au signe à celle donnée par le potentiel attractif. On constate cependant que cette contribution reste faible pour les chocs non centraux et ne peut dépasser, pour les chocs centraux, 50 % du déplacement vers le rouge, de sorte qu'on n'explique pas ainsi le déplacement vers le bleu, observé aux pressions modérées dans le cas de certains mélanges ([2]), ([4]). On distinguera ce déplacement « initial » du renversement du sens de déplacement observé parfois aux plus hautes pressions. Ce dernier phénomène est probablement du ressort de la théorie dite statistique et peut être, dans une certaine mesure, expliqué par l'intervention des forces répulsives dans le cadre de cette théorie ([3]). Le déplacement initial par contre doit correspondre à la théorie de chocs, car il se produit dans un domaine de densités modérées où les chocs binaires sont prépondérants.

Les résultats obtenus dans ([1]) peuvent être complétés par des termes quantiques, qui résultant d'une meilleure approximation de la fonction d'onde (3) dans ([1]). Mais ces termes ont le caractère d'une correction faible, voire négligeable, pour les potentiels — b/r^6 et a/r^{12}. Il en est tout à fait autrement pour un potentiel à court rayon d'action possédant une forte pente, pour lequel les termes quantiques deviennent importants. Une forme mathématique appropriée, pour décrire un tel potentiel, est la suivante :

$$(1) \qquad V^* = \frac{a\, e^{-\frac{\mu x^2}{L^2}}}{x^2}, \qquad \text{où} \quad x = r - \sigma.$$

Ici L mesure le rayon d'action du potentiel. En effectuant le calcul de perturbation développé dans [1], on obtient l'expression suivante pour la contribution D^* de ce potentiel au déplacement :

$$D^* = \tau n 4 \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\lambda^2}{\lambda^2 + L^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\lambda^2}{L^2} \frac{1}{L} (\hat{a} - a), \tag{2}$$

où la grandeur $\lambda = h\,(2mkT)^{-1/2}$ est une valeur moyenne de la longueur d'onde de de Broglie associée au mouvement des deux atomes. Par ailleurs, les notations sont les mêmes que dans [1], en particulier l'accent circonflexe indique l'état excité.

Nous ajoutons le potentiel V^* donné par la formule (1) au potentiel attractif $-b/r^6$ considéré précédemment [1], et nous introduisons la distance x_0 pour laquelle le potentiel total s'annule. Celle-ci vérifie pour l'état excité la relation $\hat{b}/\sigma^6 = \hat{a}\, e^{-4x_0^2/L^2}/x_0^2$ car comme on le verra plus loin $x_0 \leqslant \sigma$. En supposant que x_0 est le même pour les deux états (cette restriction complète celle faite précédemment $\hat{\sigma} = \sigma$), nous pouvons écrire $\hat{a} - a = (b/\sigma^6) x_0^2\, e^{4x_0^2/L^2}$.

En introduisant ce résultat dans l'expression (2) de D^*, et en y ajoutant la contribution des forces attractives, nous obtenons le déplacement suivant pour les chocs centraux :

$$D_c = \tau n \frac{b}{\sigma^5} \left\{ -\frac{2}{5} + \pi^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{L}{\lambda}\right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\lambda}{\sigma} \frac{\lambda}{L} \left(\frac{2x_0}{L} \right)^2 e^{\left(\frac{2x_0}{L}\right)^2} \right\}. \tag{3}$$

Il s'y ajoute le déplacement dû aux chocs non centraux tel qu'il a été calculé dans [1] car dans ce cas le potentiel répulsif peut être négligé :

$$D_{nc} = -\tau n \frac{\pi}{4} \frac{b}{\sigma^5}. \tag{4}$$

Nous appliquons les formules (3) et (4) au cas de Rb perturbé par He, pour lequel on observe un déplacement vers le bleu avec $D\,(\text{exp}) = +\,0{,}222\ \text{cm}^{-1}.\text{Am}^{-1}$ [4]. La formule (3) contient deux paramètres x_0 et L, qui caractérisent le potentiel répulsif, et sur lesquels on ne possède pas de données expérimentales directes. Il paraît cependant raisonnable d'identifier x_0 et L, qui mesurent tous deux la portée du potentiel répulsif. Nous obtenons alors pour ce cas particulier : $L = 0{,}14\ \text{Å} = 1{,}28\ \lambda$. Cette valeur de L est un exemple du fait général résultant de la forme même de la relation (3) à savoir qu'un potentiel répulsif tel que (1) peut donner une contribution importante, lorsque son rayon d'action reste du même ordre que la longueur d'onde de de Broglie λ du mouvement relatif du couple de particules. Par ailleurs, cette contribution est proportionnelle à λ^2, c'est-à-dire à l'inverse de la masse réduite du couple. Ceci explique le fait bien établi que les déplacements vers le

bleu se produisent exclusivement avec les perturbateurs légers. Ainsi, il semble que l'interprétation proposée rend bien compte de l'allure des phénomènes dans le domaine où elle est applicable, c'est-à-dire principalement dans le cas des mélanges des atomes alcalins avec des gaz rares, pour lesquels, comme on sait, les forces attractives seules ne peuvent expliquer un déplacement vers le bleu.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) F. SCHULLER et B. VODAR, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1877.

(2) J. ROBIN, *Thèse*, Paris (*J. Rech. C. N. R. S.*, n° 47, 1958, p. 89).

(3) R. BERGEON, *Thèse*, Paris (*J. Rech. C. N. R. S.*, n° 44, 1958, p. 171).

(4) S. Y. CH'EN, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 54.

(*Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

EFFET RAMAN. — *Sur les polarisabilités dérivées du groupement* CN *et les liaisons* π *carbone-métal dans certains complexes cyanés tétraédriques.* Note de M. **Robert Gaufrès**, présentée par M. Jean Lecomte.

Des mesures relatives d'intensité opérées dans les spectres Raman des solutions de Zn (CN) K_2, Cd $(CN)_4K_2$, Hg $(CN)_4K_2$ et Cu $(CN)_4K_3$, sur les raies correspondant aux vibrations de valence du groupement CN ont montré que l'hypothèse de Wolkenstein n'était pas vérifiée. Les variations relatives d'intensité sont expliquées par l'existence de liaisons π carbone-métal.

Dans la région des 2100 cm^{-1}, les spectres Raman des ions $Zn(CN)_4^{2-}$, $Cd(CN)_4^{2-}$ et $Hg(CN)_4^{2-}$, en solution aqueuse, présentent une bande unique, partiellement polarisée, qui est considérée comme la superposition des fréquences ν_2 (type A_1, $\rho = 0$) et ν_8 (type F_2, $\rho = 6/7$). Pour l'anion $Cu(CN)_4^{3-}$, les fréquences ν_2 et ν_8 sont séparées (1), (2). On peut donc, pour le dernier, mesurer directement le rapport des intensités de ν_2 et de ν_8 tandis que, pour les premiers, ce rapport peut être atteint en mesurant le facteur de dépolarisation de la bande unique. Ce sont ces mesures qui ont été faites à l'aide d'un montage qui sera décrit ultérieurement (3). Les résultats sont les suivants :

	$Zn(CN)_4^{2-}$.	$Cd(CN)_4^{2-}$.	$Hg(CN)_4^{2-}$.	$Cu(CN)_4^{3-}$.
$\frac{I(\nu_2)}{I(\nu_8)}$	2,10	1,77	1,11	0,66

Ces mesures avaient été entreprises dans le but de vérifier l'hypothèse de Wolkenstein (4). Selon cette théorie, les coefficients du tenseur dérivé de polarisabilité d'une molécule peuvent être calculés à partir de grandeurs caractéristiques des liaisons (polarisabilités et polarisabilités dérivées des liaisons), transférables d'une molécule à l'autre. Le cas qui nous occupe est particulièrement simple. Les modes ν_2 et ν_8 sont des couplages différents de la vibration de valence du radical CN :



Au cours de ces vibrations, les distances CN et MC varient et le calcul des coefficients du tenseur dérivé doit tenir compte du taux de variation de polarisabilité des deux liaisons en fonction de la distance interatomique. En fait, dans les vibrations ν_1 et ν_7, de type A_1 et F_2 également, seule la distance MC varie; or, les raies correspondantes sont d'une intensité négligeable devant celle de ν_2 et ν_8, ce qui permet, selon le point de vue de Wolkenstein, de ne pas tenir compte des variations de polarisabilité des liaisons MC devant celles des liaisons CN dans l'expression des intensités de ν_2 et ν_8. Appelant alors $e_{\parallel}$ le taux de variation de la polarisabilité longi-

tudinale du groupement CN, en fonction de la distance CN, et $e_\perp$ le taux de variation de la polarisabilité dans une direction normale à l'axe de la liaison, avec les mêmes conditions, le calcul montre que

$$I(\nu_2) = k \times 80(e_\parallel + 2e_\perp)^2,$$
$$I(\nu_8) = k \times 208(e_\parallel - e_\perp)^2.$$

De la mesure du rapport des intensités, on peut donc déduire le rapport $R = e_\perp/e_\parallel$. En fait, l'équation étant du second degré, il apparaît une indétermination qui a pu être levée. Les résultats sont les suivants :

	$Zn(CN)_4^{2-}$.	$Cd(CN)_4^{2-}$.	$Hg(CN)_4^{2-}$.	$Cu(CN)_4^{3-}$.
$R = \frac{e_\perp}{e_\parallel}$	0,31	0,27	0,19	0,09
	9,9	22	−9,0	−3,4

Les valeurs retenues sont celles de la première ligne, qui seules constituent un ensemble cohérent. Selon l'hypothèse de Wolkenstein, le rapport R devrait se conserver d'un complexe à l'autre. On voit qu'il n'en est rien, alors que les conditions paraissaient ici idéales : on n'a considéré que des vibrations de valence, les fréquences des raies étudiées sont comprises, pour les trois premiers anions, entre 2146 et 2152 cm^{-1} (2), enfin le groupement CN a le même environnement dans les quatre anions.

Pour interpréter les variations du rapport R, on peut invoquer l'établissement de liaisons π carbone-métal, comme cela a été fait pour les variations de fréquences (2). L'existence de ces liaisons semble suffisamment démontrée (5), (6), (7), (8). Dans le cas des cyanures complexes, il y a résonance entre les deux structures $\bar{M}—C\equiv N \leftrightarrow M=C=N$. Au cours des vibrations ν_2 et ν_8, le poids respectif des deux structures varie, la deuxième étant favorisée par l'étirement de la liaison CN et la compression de MC. Ce changement de structures susciterait de grandes variations de polarisabilité de l'ensemble MCN, qui expliqueraient les fortes intensités Raman des bandes ν_2 et ν_8. On peut remarquer que les vibrations ν_1 et ν_7 ne peuvent provoquer de telles modifications structurales.

De plus, le changement de structure au cours de la vibration est d'autant plus important que les liaisons π ont tendance à s'établir; cette tendance s'accroît pour les métaux d'un même groupe et pour des composés analogues, lorsque la masse de l'atome central augmente et, dans une même période, pour des composés isoélectroniques, lorsque le numéro atomique diminue; on voit que le rapport R diminue lorsque la tendance à la formation de liaisons π augmente.

Ce point de vue se trouve confirmé par les mesures suivantes : le rapport R a été déterminé dans l'acétonitrile, par la mesure de ρ de la vibration de valence de CN, et dans l'anion SCN^-. Alors que, dans le premier, le type des liaisons ne saurait varier au cours de la vibration, le second représente un exemple parfait de résonance entre les structures $^-S—C\equiv N \leftrightarrow S=C=N^-$.

Le rapport R a été trouvé de 0,35 dans CH_3—CN ($\rho = 0,11$) et de 0,022 dans SCN^-($\rho = 0,47$). Ces valeurs se situent correctement de part et d'autre de la série des cyanures complexes étudiée.

Enfin, des mesures relatives d'intensité entre les différents spectres montrent que c'est essentiellement la variation de $e_{\|}$ qui est responsable de celle de R.

(1) Les notations des différentes vibrations sont celles de J. P. MATHIEU, *J. inorg. and nuclear chemistry*, 8, 1958, p. 33.
(2) J. P. MATHIEU et H. POULET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2315.
(3) A paraître au *Journal de Chimie physique.*
(4) M. B. WOLKENSTEIN, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 32, 1941, p. 185.
(5) J. CHATT et A. A. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3061.
(6) J. CHATT et R. G. WILKINS, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 273 et 4301.
(7) R. S. NYHOLM et L. N. SHORT, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2670.
(8) W. HIELER, R. NAST et J. G. FLOSS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 283, 1956, p. 188.

(*Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Mise en évidence expérimentale de la double réfraction des rayons X.* Note (*) de M. André Authier, présentée par M. Jean Wyart.

On utilise la transmission anormale des rayons X pour mettre en évidence l'existence à l'intérieur du cristal de plusieurs champs d'onde.

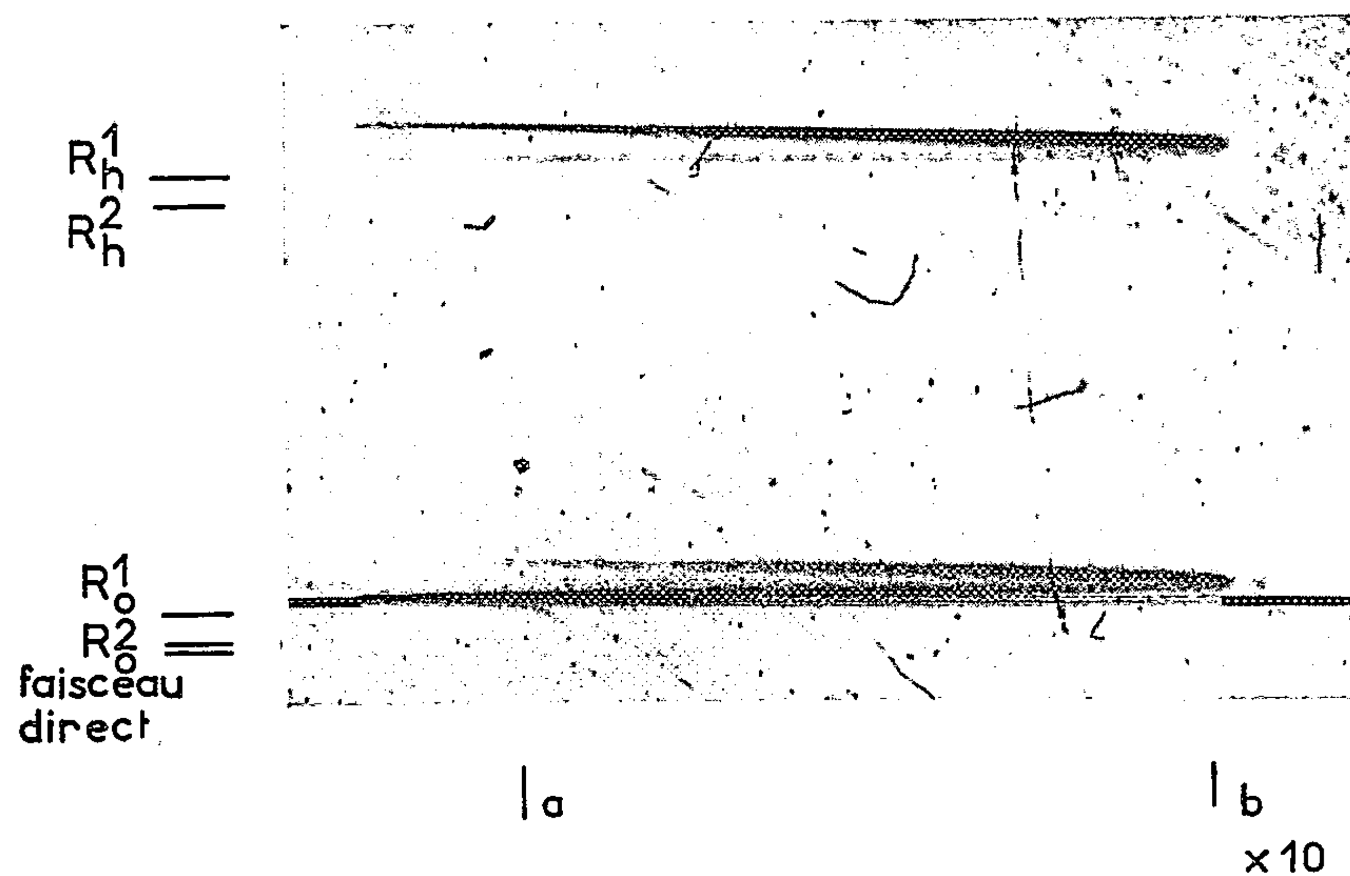
On sait que lorsqu'une onde plane monochromatique frappe un cristal parfait sous un angle d'incidence voisin de l'angle de Bragg quatre groupes de deux ondes inséparables prennent naissance à l'intérieur du cristal. Le nombre de ces champs d'onde est réduit à deux si la direction de polarisation est parallèle ou perpendiculaire au plan d'incidence. Ils constituent des solutions particulières de l'équation de propagation déduite des équations de Maxwell. Le choix de ces solutions est déterminé par les conditions aux limites sur la face d'entrée du cristal. On les obtient en pratique par une construction géométrique, analogue à la construction d'Huyghens, sur la surface de dispersion décrite par von Laue ([1]). Une importante différence par rapport à l'optique est l'existence de *deux* solutions pour chaque direction de polarisation. Différents auteurs ont montré théoriquement que les vecteurs de Poynting relatifs aux différents champs d'onde sont normaux aux nappes correspondantes de la surface de dispersion ([2]), ([3]), ([4]).

La théorie dynamique est construite en supposant une extension latérale infinie de l'onde plane incidente. Dans ce cas on peut penser que, pour chaque direction de polarisation, les deux champs d'onde interfèrent et que le vecteur de Poynting total, qui détermine le trajet de l'énergie, est la somme des deux vecteurs de Poynting et d'un terme de couplage. Il en est tout autrement si l'onde incidente est sphérique ou si une fente fine limite à l'entrée du cristal les dimensions latérales de l'onde plane; le principe d'Huyghens permet de ramener ce cas à celui de l'onde sphérique. G. Borrmann ([5]) a prévu que, dans ce cas, les quatre champs d'onde doivent suivre dans le cristal des chemins indépendants et a donné le nom de *quadruple réfraction* à ce phénomène. N. Kato ([6]) en a fait la démonstration théorique. A la sortie du cristal, les huit ondes prennent dans tous les cas leur individualité.

Notre but était de mettre en évidence expérimentalement cette réfraction multiple. Les quatre champs d'onde se divisent en deux groupes, chaque groupe comportant les deux types de polarisation. La séparation angulaire entre les composantes d'un même groupe est bien inférieure au pouvoir de résolution dont nous disposons, qui est de l'ordre de 0,05 s et nous avons simplement mis en évidence la *double réfraction* (*fig.* 1). L'angle 2α entre les trajets des deux champs d'onde dans le cristal est,

en fonction de l'angle d'incidence :

$$\text{(1)} \qquad \operatorname{tg}\alpha = \frac{\eta}{\sqrt{1+\eta^2}} \operatorname{tg}\theta_B,$$



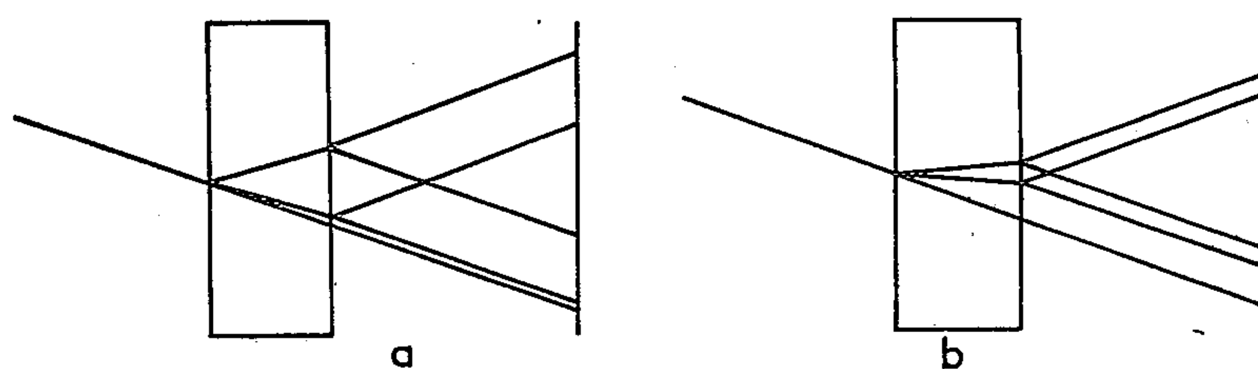


Fig. 1.

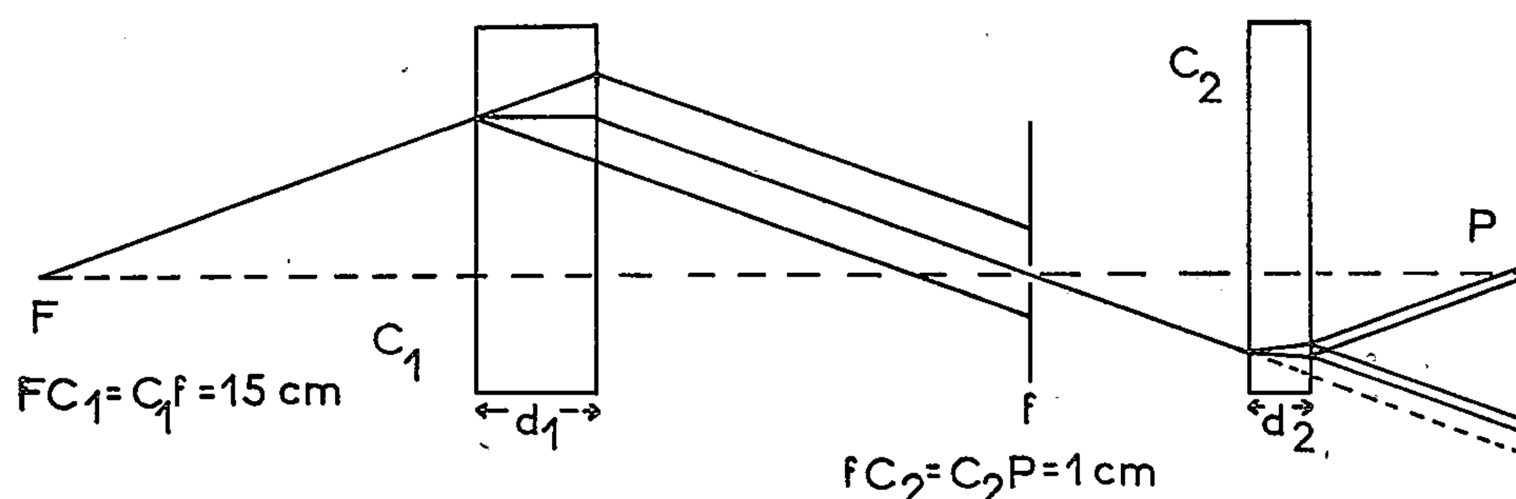


Fig. 2.

où θ_B est l'angle de Bragg et η est proportionnel à l'écart $\Delta\theta$ entre l'angle d'incidence et l'angle de Bragg. Le phénomène de double réfraction crée une amplification énorme : à un écart $\Delta\theta$ de quelques dizièmes de seconde correspond un angle 2α de plusieurs degrés. Pour voir la séparation entre les faisceaux, il fallait par suite disposer d'un faisceau incident dont la divergence n'excédât pas 0,05 s. Pour obtenir un tel faisceau, nous avons utilisé le même phénomène, mais en sens inverse. Le montage est décrit

sur la figure 2 : le faisceau issu du foyer F du tube, de dimension 0,02 × 8 mm², illumine un premier cristal C_1 de silicium, sans dislocation, d'épaisseur 2,78 mm, et pour lequel la largeur à mi-hauteur du domaine d'interférence est de 1 s environ. Le rayonnement utilisé est $M_0K\alpha$. Les rayons ayant subi le phénomène d'interférence sont étalés à la sortie du cristal dans un faisceau de 1 mm de hauteur, chaque rayon correspondant à un angle d'incidence déterminé. Une fente f de 0,05 mm placée dans ce faisceau permet d'isoler un pinceau dont la divergence est de 0,05 s. Pour avoir le maximum d'intensité il faut placer la fente au milieu du faisceau. Si l'on incline la fente, l'angle d'incidence des rayons traversant la fente varie tout le long de celle-ci. Dans les conditions de l'expérience, l'angle d'incidence sur le deuxième cristal varie de 0,3 à 1 s et les traces des pinceaux sur la photographie décrivent l'équation (1). Le pinceau issu de f tombe sur un deuxième cristal parfait de silicium C_2, de 0,90 mm d'épaisseur. Des calculs d'intensité nous ont montré que l'angle optimal entre les deux cristaux devait être 0,5 s. Le plan réflecteur est dans chaque cas (220).

Pour éliminer l'influence du polychromatisme de la source, il faut que le premier cristal soit équidistant du foyer et de la fente : on établit ainsi une corrélation entre l'angle d'incidence et la longueur d'onde, et les rayons isolés par la fente suivent des trajets analogues.

Pour réaliser cette expérience, il nous a fallu améliorer considérablement la stabilité mécanique et l'isolement thermique de notre double spectrographe de façon à maintenir la stabilité angulaire de 0,05 s pendant une pose de l'ordre de 6 h.

Nous avons calculé théoriquement l'intensité par unité de longueur $I_2^i(y_2)$ des quatre faisceaux ($i = 1, \ldots, 4$) à l'extérieur du cristal en fonction de l'intensité $I_1^{h_1}(y_1)$ à la sortie du premier cristal :

$$I_2^i(y_2) = I_1^{h_1}(y_1)\,\frac{|D_i^{(d)}|^2}{|D_1^{h_1(d)}|^2}\,\frac{d_1}{d_1 \pm \left[\dfrac{1+\eta_1^2}{1+\eta_2^2}\right]^{\frac{3}{2}} d_2}, \tag{2}$$

où $|D_1^{h_1(d)}|$ et $|D_i^{(d)}|$ sont les amplitudes de l'induction électrique avant et après le deuxième cristal, d_1 et d_2 les épaisseurs des deux cristaux; le signe supérieur dans le dénominateur correspond au champ 1 et l'autre au champ 2. Les intensités mesurées sur la photographie sont en bon accord avec les intensités calculées.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) M. VON LAUE, *Röntgenstrahl-Interferenzen*, 1960.
(2) N. KATO, *Acta Crys.*, 11, 1958, p. 885.
(3) P. P. EWALD, *Acta Crys.*, 11, 1958, p. 888.
(4) E. H. WAGNER, *Z. Physik*, 146, 1959, p. 127.
(5) G. BORRMANN, *Naturwiss.*, 3, 1955, p. 67.
(6) N. KATO, *Acta Crys.* (sous presse).

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Courbes d'excitation et sections efficaces des réactions* Li (t, n) *de* 100 *à* 300 keV. Note (*) de M. **Raymond Seltz** et Mme **Denise Magnac-Valette**, transmise par M. Louis de Broglie.

A l'aide de notre accélérateur de 300 kV (1), nous avons déterminé les rendements des réactions Li (t, n) à basse énergie entre 100 et 300 keV. Jusqu'alors, le point le plus bas était celui de Crews à 250 kV. La variation de la section efficace de ^{6}Li (t, n) est monotone, tandis que ^{7}Li (t, n) présente une résonance à 240 keV.

La courbe de rendement en neutrons des réactions Li (t, n) a été mesurée entre 0,25 et 2,10 MeV par Crews (2) à l'aide d'un compteur proportionnel au trifluorure de bore. Nous avons utilisé la même méthode pour prolonger cette courbe au-dessous de 250 keV jusqu'à 100 keV. Nos mesures sont des

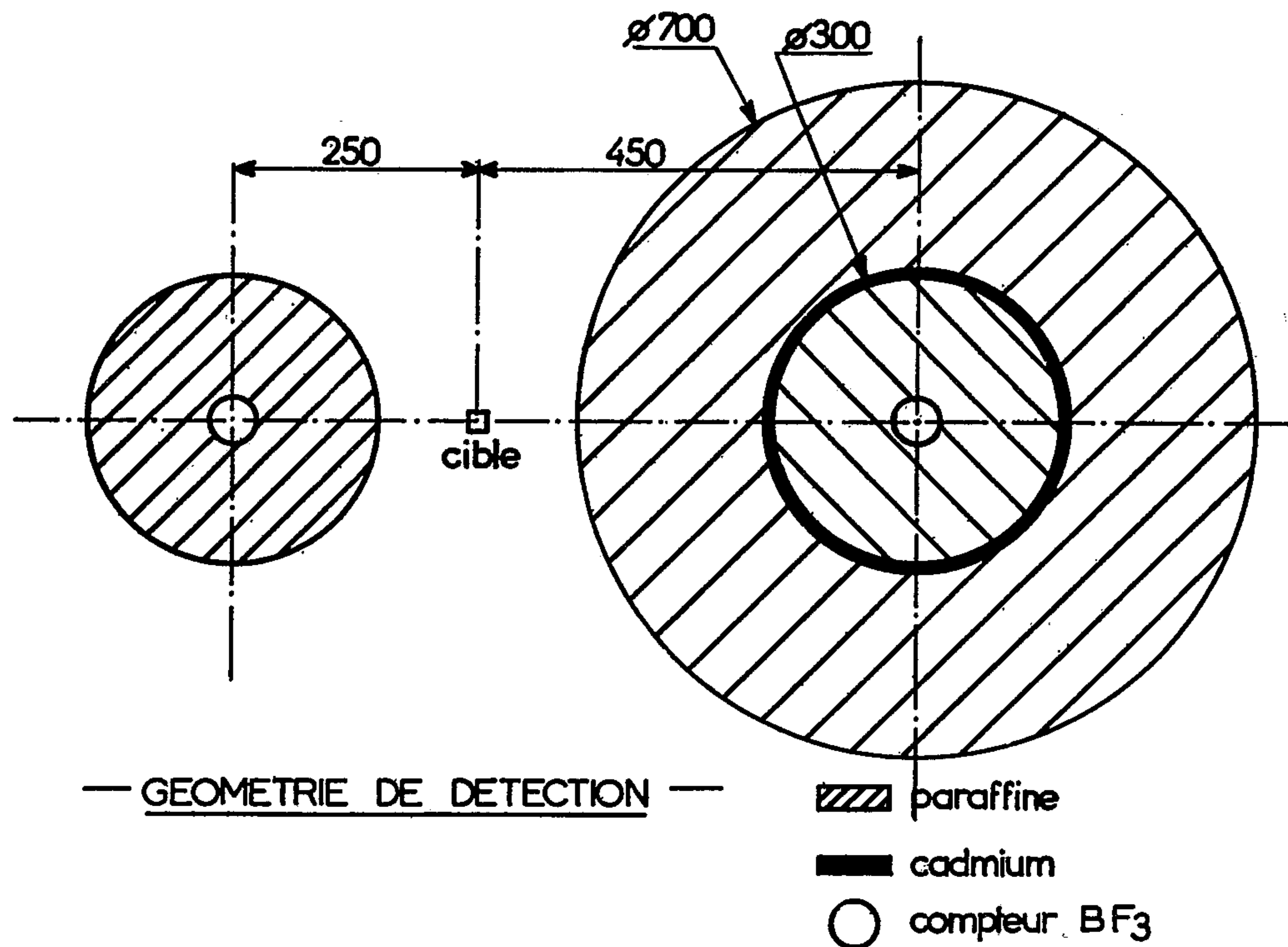


Fig. 1.

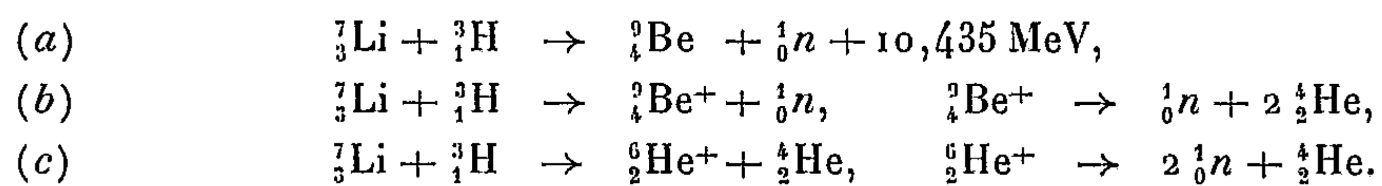
mesures relatives. Notre courbe est rapportée au point donné par Crews à 300 keV.

Le compteur utilisé est un tube L. C. T. type 42 NE 40/5, placé dans un cylindre de paraffine de 60 cm de long et de 15 cm de rayon (*fig.* 1). L'axe du compteur est parallèle à la direction du faisceau, le centre du volume utile du tube est au niveau de la cible et à 25 cm de celle-ci. Nous avons déduit du flux mesuré, le flux des neutrons parasites produits au voisinage de l'aimant analyseur. Ce flux est détecté dans un deuxième

compteur identique au premier, et qui, grâce à un blindage de cadmium de 2 mm d'épaisseur, ne peut compter les neutrons issus de la cible.

Nous avons mesuré la contamination due aux supports des cibles (or et cuivre) et nous l'avons trouvée négligeable, ce qui paraît normal à ces énergies.

Les réactions possibles sur le ^{7}Li sont les suivantes :

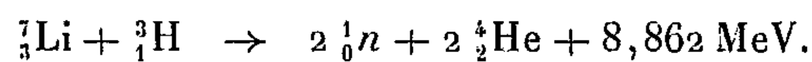


(*a*) $^{7}_{3}\mathrm{Li} + ^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{9}_{4}\mathrm{Be} + ^{1}_{0}n + 10{,}435\ \mathrm{MeV},$

(*b*) $^{7}_{3}\mathrm{Li} + ^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{9}_{4}\mathrm{Be}^{+} + ^{1}_{0}n, \qquad ^{9}_{4}\mathrm{Be}^{+} \rightarrow ^{1}_{0}n + 2\,^{4}_{2}\mathrm{He},$

(*c*) $^{7}_{3}\mathrm{Li} + ^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{6}_{2}\mathrm{He}^{+} + ^{4}_{2}\mathrm{He}, \qquad ^{6}_{2}\mathrm{He}^{+} \rightarrow 2\,^{1}_{0}n + ^{4}_{2}\mathrm{He}.$

Les réactions (*b*) et (*c*) aboutissent donc à la réaction globale :



$$^{7}_{3}\mathrm{Li} + ^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow 2\,^{1}_{0}n + 2\,^{4}_{2}\mathrm{He} + 8{,}862\ \mathrm{MeV}.$$

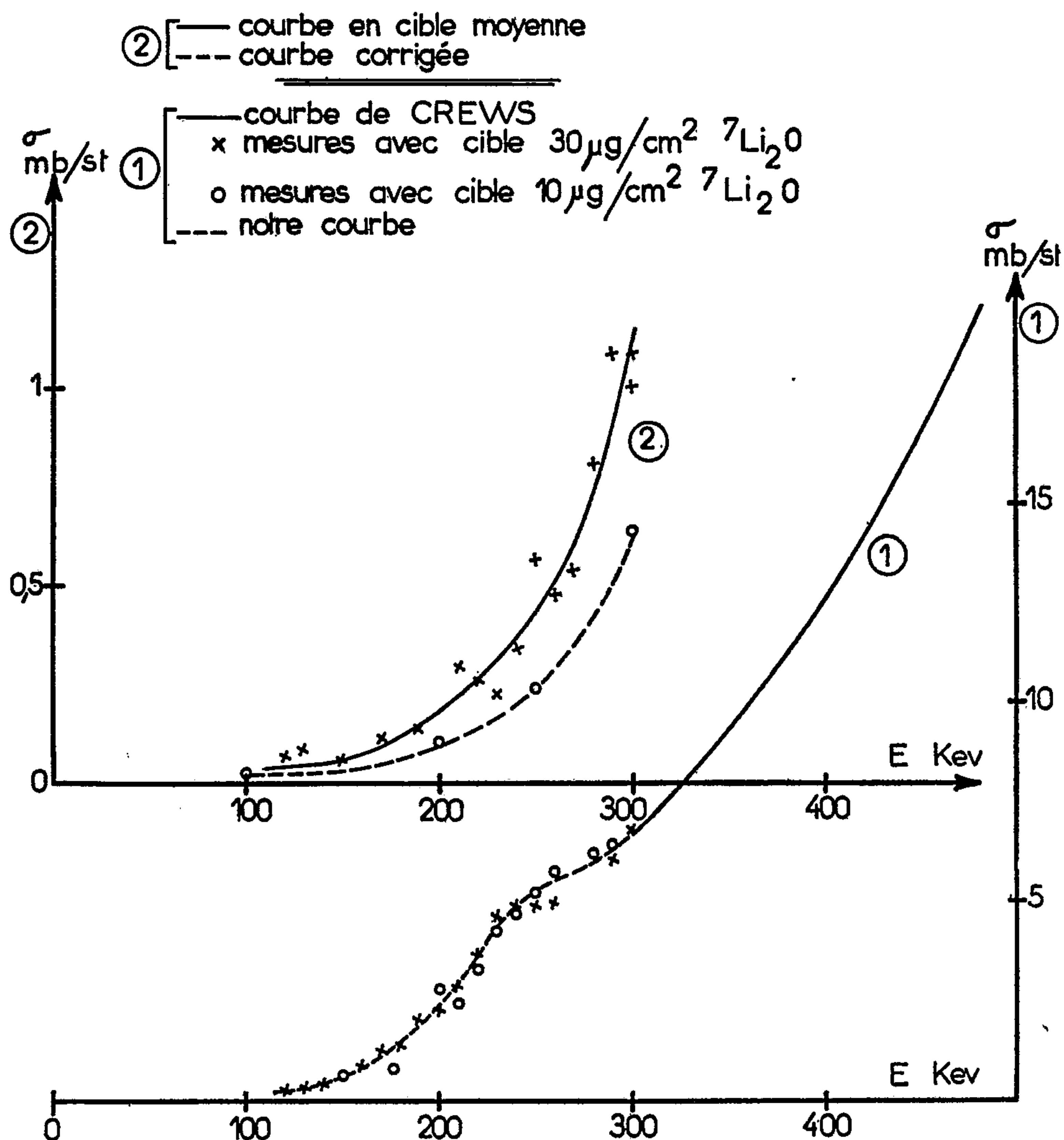
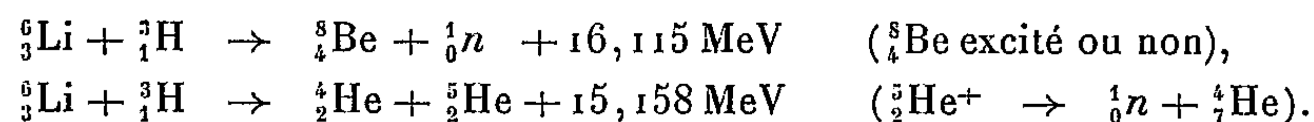


Fig. 2. — Rendement des réactions Li (*t*, *n*).
Courbe 1 : Cible de ^{7}Li isotopique.
Courbe 2 : Cible de ^{6}Li isotopique.

L'énergie maximale des neutrons est de l'ordre de 9,5 MeV. Ces neutrons sont comptés avec une bonne efficacité. Le spectre des neutrons de la première réaction n'est pas connu (3). A très basse énergie, il semble (4) que la réaction (*c*) a une section efficace plus importante que la réaction (*b*). Ceci est confirmé par nos propres mesures de distributions angulaires des particules α de la réaction (*c*) (5).

Nous avons utilisé deux cibles minces d'épaisseur 30 $\mu g/cm^2$ (Li_2O sur or) et 10 $\mu g/cm^2$ (Li_2O sur Au). Les résultats après normalisation à 300 keV sont représentés sur la figure 2. Les deux cibles donnent un changement de signe de la dérivée seconde à 240 keV environ. Il semble qu'il existe en cet endroit une résonance correspondant à un niveau de ${}^{10}_{4}Be$ à 17,41 MeV, dont nous avions déjà quelques indications (4).

Le ${}^{6}Li$ peut donner lieu aux réactions suivantes :



$${}^{6}_{3}Li + {}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{8}_{4}Be + {}^{1}_{0}n + 16,115\ \text{MeV} \quad ({}^{8}_{4}Be \text{ excité ou non}),$$
$${}^{6}_{3}Li + {}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{5}_{2}He + 15,158\ \text{MeV} \quad ({}^{5}_{2}He^{+} \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{4}_{7}He).$$

A basse énergie, ces deux réactions sont en compétition (4), (5). La cible utilisée est de 190 $\mu g/cm^2$ sur support de cuivre. C'est une cible d'épaisseur moyenne ($\sim$ 100 keV). Nous avons supposé pour le calcul de la section efficace que son rendement moyen correspondait à celui d'une cible mince pour une énergie incidente inférieure de 50 keV à l'énergie utilisée. Ceci revient à supposer que la section efficace varie linéairement sur les intervalles de 100 keV. La pureté de la cible a, par contre, été très soigneusement contrôlée, le rendement de ${}^{7}Li$ étant très largement supérieur à celui de ${}^{6}Li$. La teneur en ${}^{7}Li$ est inférieure à 0,5 %. Ceci a du reste été confirmé par la distribution angulaire de la réaction ${}^{6}Li$ (t, α) ${}^{5}He$ produite sur la même cible.

Le rapport des sections efficaces absolues pour ${}^{6}Li$ et ${}^{7}Li$ après correction a été trouvé égal à $0,60/6,8 \simeq 9/100$ pour des tritons de 300 keV.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) D. Magnac-Valette, M. Suffert, M. Liess et P. Cüer, *J. Phys. Rad.*, 9, 1958, p. 88.

(2) R. W. Crews, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 100.

(3) F. Ajzenberg-Selove, Jarnie et Haddad, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2e série, 4, 1959, p. 258.

(4) D. Magnac-Valette, *Thèse d'État*, 1956.

(5) R. Seltz, R. Bilwes et D. Magnac-Valette, *Distributions angulaires des réactions* Li (t, α) à 270 keV (sous presse).

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la pression optimale de fonctionnement des sources haute fréquence donnant des ions positifs d'argon. Rôles de la tension d'extraction, de la puissance de l'oscillateur et de sa fréquence.* Note (*) de MM. **Daniel Blanc** et **André Degeilh**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On mesure l'intensité du courant extrait d'une source à diaphragme, en fonction de la pression dans la chambre d'ionisation : l'intensité est maximale quand la pression est de 21,5 μ de mercure, quelles que soient les valeurs de la tension d'extraction (de 3 à 6 kV), de la puissance de l'oscillateur (jusqu'à 80 W) et de sa fréquence (de 100 à 200 MHz).

L'intensité du courant d'ions extrait des sources haute fréquence à diaphragme est maximale pour une valeur bien définie de la pression dans la chambre d'ionisation ([1]) : dans les sources que nous avons construites ([2]), cette valeur est de 21,5 μ de mercure, pour des ions d'argon, une tension d'extraction V_e de 4 kV, un oscillateur de fréquence N = 195 MHz et de

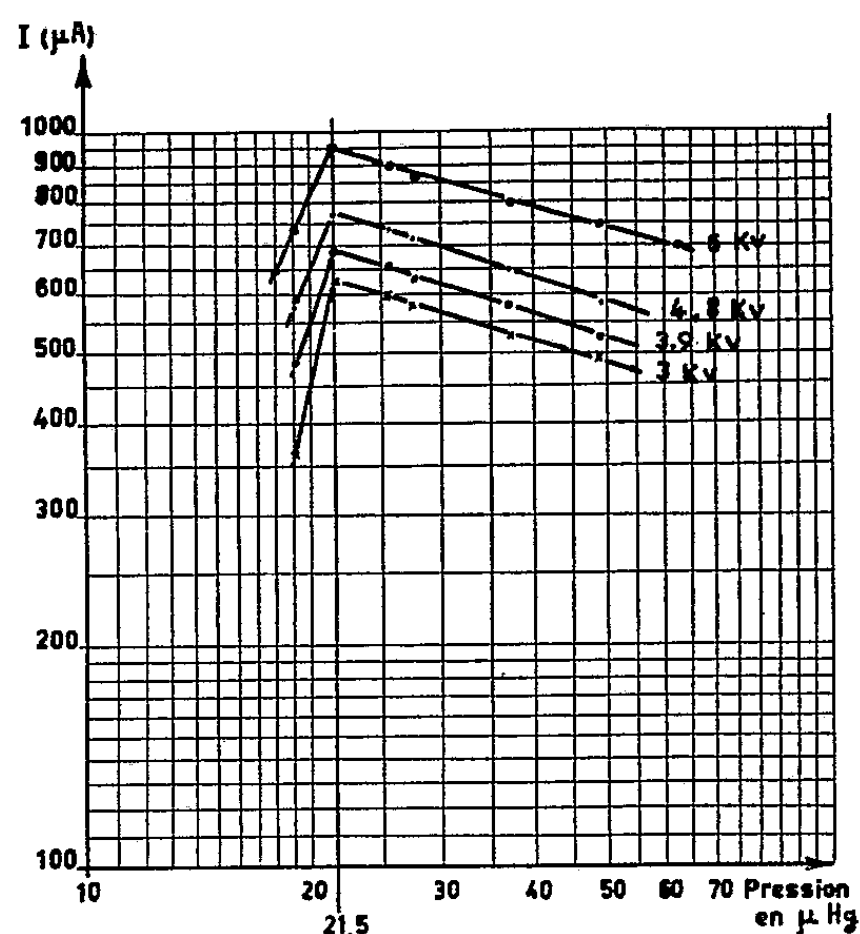


Fig. 1.

puissance W = 40 W. Nous avons déterminé le rôle de ces trois derniers paramètres; les résultats que nous présentons correspondent à un diaphragme de 1 mm de diamètre et à une tension d'accélération de 5 kV; une circulation d'air autour de la source la maintenait dans des conditions thermiques invariables.

Influence de la tension d'extraction V_e (*fig.* 1). — Nous avons fait varier V_e de 3 à 6 kV, en maintenant la fréquence égale à 195 MHz et le courant plaque de l'oscillateur à 12 mA (valeur correspondante de W : 40 W); la pression optimale (21,5 μ de mercure) est indépendante de V_e.

Influence de la puissance de sortie W *de l'oscillateur* (*fig.* 2). — Reprenant la méthode de Eubank et coll. ([3]), nous avons modifié la puissance en faisant varier l'intensité du courant plaque ($V_e = 4{,}8$ kV, N = 195 MHz), et nous avons vérifié, à l'aide d'un luxmètre, que le flux lumineux émis dans une direction donnée (proportionnel à W) est bien une fonction

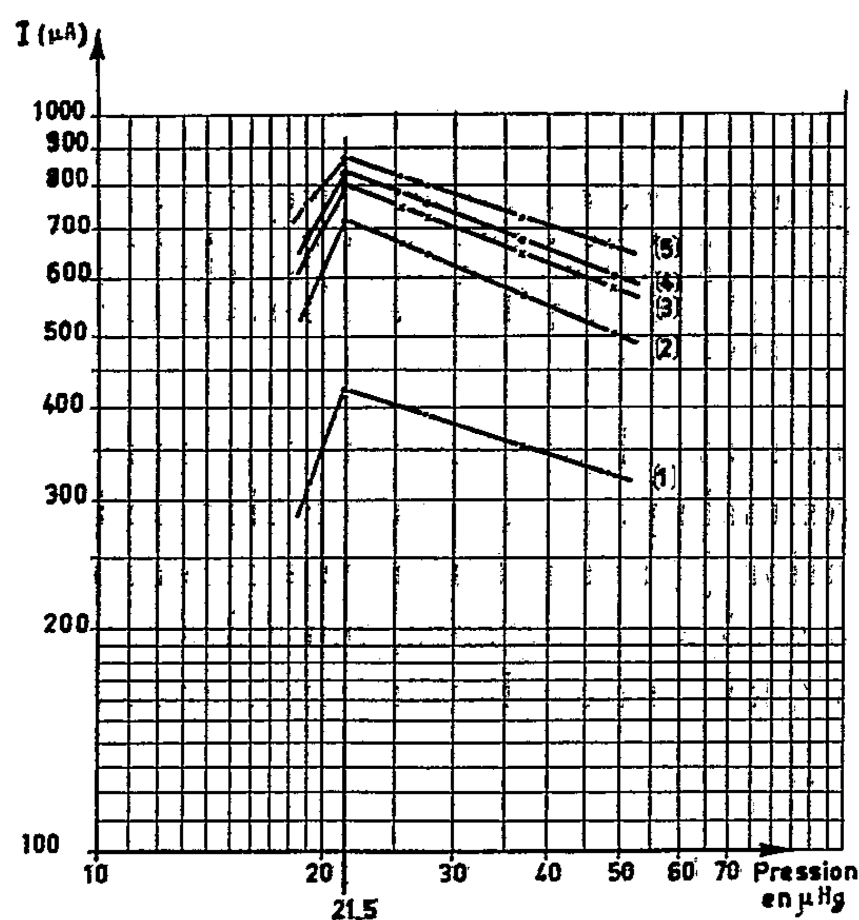


Fig. 2.

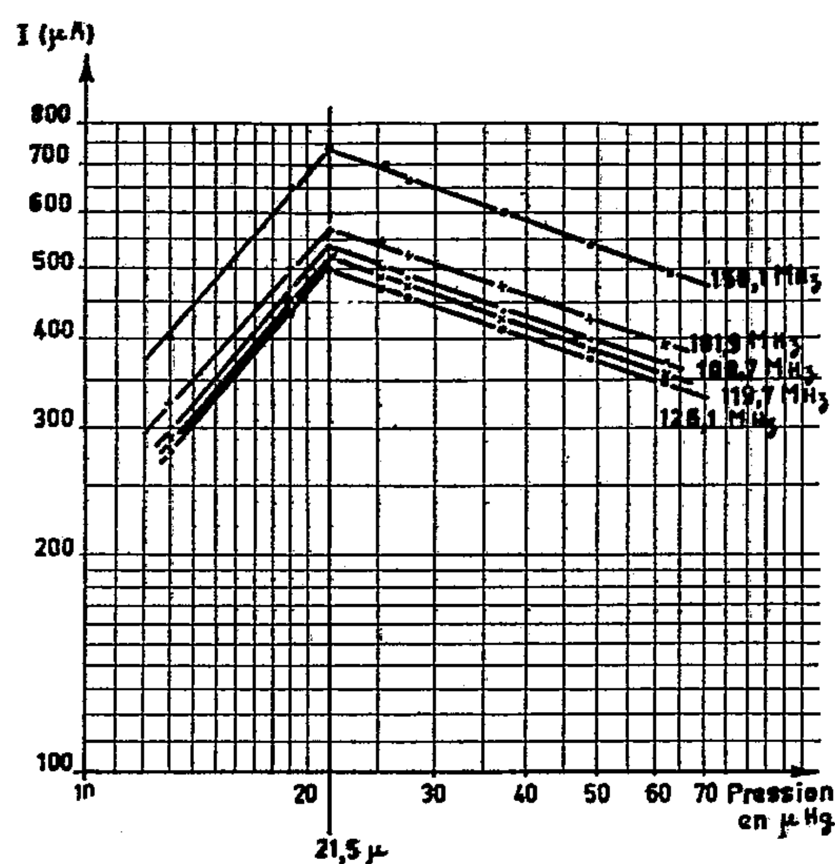


Fig. 3.

croissante de l'intensité du courant plaque. Les courbes 1, 2, 3, 4 et 5 de la figure 2 correspondent à des intensités du courant plaque de 75, 90, 100, 110 et 120 mA, respectivement; la pression optimale, toujours égale à 21,5 μ de mercure, est indépendante de W.

Influence de la fréquence N (*fig.* 3). — Nous avons fait varier la fréquence de l'oscillateur de 100 à 156 MHz ($V_e = 4{,}8$ kV, W = 80 W). La pression

optimale (21,5 μ de mercure) est indépendante de N, tout au moins jusqu'à 195 MHz, fréquence de l'oscillateur correspondant aux mesures des figures 1 et 2.

Conclusion. — Pour une pression p dans la source supérieure à la valeur optimale, nos expériences indiquent que le courant ionique extrait I est de la forme

$$\text{Log}\,\text{I} = \text{C}\,\text{Log}\,p + \text{Log}\,\text{K},$$

C et K étant des constantes pour V_e, W et N données. La figure 2 montre que C est pratiquement indépendante de W et qu'elle est égale à (— 0,4), p étant en microns de mercure, I en microampères :

$$\text{I}(\mu\text{A}) = \text{K}\,p^{-0,4}\,(\mu \text{ de Hg}).$$

La théorie de Bohm [4] établit que le courant ionique extrait d'un plasma par une sonde négative est

$$\text{I} = \text{K}'\,p^{-0,5}.$$

Nos expériences confirment donc la théorie de Bohm, pour p supérieure à 21,5 μ de mercure. Skurnik [5], se plaçant uniquement dans les conditions optimales d'extraction, avait obtenu C = — 0,62.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) D. Blanc et A. Degeilh, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3313.

(2) D. Blanc et A. Degeilh, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 55 A.

(3) H. P. Eubank, R. A. Peck et R. Truell, *Rev. Sc. Instr.*, 25, 1954, p. 989.

(4) D. Bohm, *The characteristics of electrical discharges in magnetic fields*, Mac Graw Hill, 1949, chap. 3.

(5) E. Skurnik, *Soc. Sc. Fenn., Comment. Phys.-Math.*, 19, n° 4, 1957, p. 34.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Durées de collection de la lumière d'un détecteur de Cérenkov à parois diffusantes.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Patry**, **Jacques Seguinot** et **Maurice Scherer**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'étude théorique des détecteurs de Cérenkov, non directifs, du point de vue de l'influence des propriétés optiques de leurs parois a été faite par Mando ([1]). Le problème a été repris expérimentalement et les propriétés d'un détecteur Cérenkov à parois réfléchissantes ont été étudiées ([2]). Le présent travail avait pour but de comparer ses durées de collection de la lumière avec celles du même détecteur muni de parois diffusantes.

Montage utilisé. — La géométrie du dispositif est la même que celle que nous avons publiée ([2]). Elle comporte la mise en coïncidence rapide, pour les particules pénétrantes du rayonnement cosmique d'un scintillateur plastique excitant un photomultiplicateur 5819 avec les impulsions de Cérenkov de la cuve parallélipipédique à parois diffusantes. Les impulsions sont transmises, par un guide de plexiglass aluminé, au photomultiplicateur

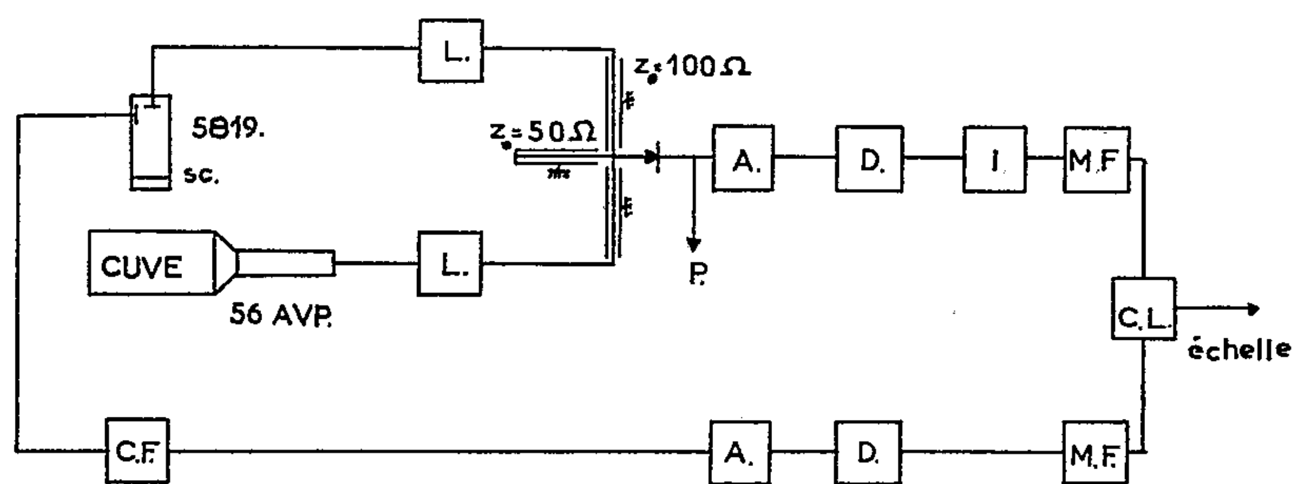


Fig. 1.
A, amplificateur; C. F., cathode follower; C. L., coïncidence lente; D, discriminateur; L, limiteuse (1,5 V); M. F., mise en forme; P, polarisation.

56 AVP. Les différences de temps de transit dans les photomultiplicateurs sont compensées par deux lignes à retard variable ($z_0 = 100\ \Omega$) suivant la figure 1. Le circuit de coïncidence est celui de Graham, Bell et Petch ([3]) dont la longueur du câble 50 Ω en court-circuit détermine approximativement le pouvoir de résolution.

Une modification est apportée par rapport au montage ([2]) par l'utilisation d'une coïncidence lente supplémentaire entre la sortie du sélecteur rapide et la dernière dynode du 5819, afin d'éliminer certaines impulsions parasites indépendantes des détecteurs et de leur bruit de fond.

La cuve de Cérenkov ($23 \times 10 \times 10\ \text{cm}^3$) à eau distillée a été étudiée avec ou sans convertisseur de lumière (10 mg/l du sel de sodium de l'acide amino-2 disulfonique-6.8 naphtalène). Le revêtement des parois a été fait, à l'intérieur, par une peinture blanc mat glycérophtalique de fabrication courante, déposée en plusieurs couches sur une épaisseur de 2 mm environ.

Nous nous sommes particulièrement attachés à ce revêtement diffusant pour la facilité avec lequel, il pouvait être déposé et pour son inaltérabilité dans l'eau.

Mesures. — Les deux paramètres dont le réglage est important pour le fonctionnement du montage et l'interprétation des mesures sont le gain du photomultiplicateur qui détecte l'émission de Cérenkov et le niveau de discrimination du sélecteur rapide.

Avec le photomultiplicateur 56 AVP utilisé dans nos mesures, nous avons volontairement un faible gain, afin de travailler avec des dispersions plus grandes et de rendre ainsi plus facile l'analyse expérimentale. En valeur relative, les conclusions qualitatives restent valables. Le niveau de discrimination a été réglé pour un fonctionnement optimal du sélecteur rapide. Il a été contrôlé et maintenu constant tout au long des mesures.

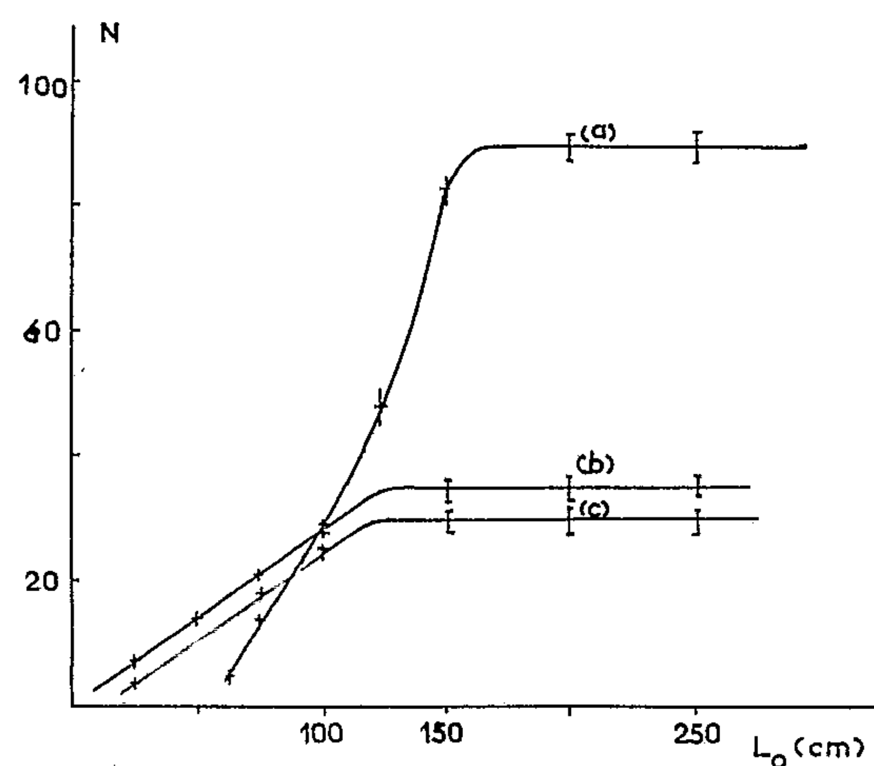


Fig. 2.

(*a*) Eau, convertisseur, cuve réfléchissante.
(*b*) Eau, convertisseur, cuve diffusante.
(*c*) Eau, cuve diffusante.

Par la même méthode qu'en [2], on détermine (avec ou sans convertisseur) les courbes : nombre de coïncidences en fonction du temps de coupure de mise en forme des impulsions (proportionnel à L_0 longueur du câble de 50 Ω) pour un niveau de discrimination donné du sélecteur rapide.

Le montage fonctionne alors en discriminateur des durées de montée des impulsions de Cérenkov [2].

Les courbes obtenues (*fig.* 2) correspondent au spectre intégral de ces durées, pour le niveau choisi.

Ceci est valable pour les impulsions Cérenkov, supérieures au seuil du discriminateur (constante d'intégration du photomultiplicateur : 10^{-7} s), même si elles ne bloquent pas la limiteuse.

Les courbes (*a*) et (*b*) de la figure 2, pour le même gain du photomultiplicateur, permettent d'établir une comparaison de la dispersion de la durée

de collection de la lumière pour les deux types de revêtement des parois.

Si l'on constate un manque d'efficacité de détection très notable pour les parois diffusantes, dû à l'absorption de la lumière par les parois, on remarque par contre que la lumière est collectée beaucoup plus vite. Le spectre s'étale de 12 à 33 ns pour les parois réfléchissantes et de 4 à 23 ns pour les parois diffusantes. Toutes choses égales d'ailleurs, la largeur de cet étalement qui est l'amplitude de la dispersion du temps de collection de la lumière, au niveau de discrimination, est donc sensiblement la même.

Nous avons vérifié que la valeur minimale des durées de montée des impulsions dépendait du gain du photomultiplicateur utilisé, alors que la valeur maximale en était à peu près indépendante.

En augmentant le gain du photomultiplicateur, nous pouvons amener le palier de la courbe (*b*) à celui de la courbe (*a*). La valeur maximale des durées de montée reste la même, jusqu'à une valeur de l'efficacité de détection égale à 1, mais leur dispersion devient plus importante. L'emploi d'un convertisseur augmente l'efficacité de 20 % dans la cuve réfléchissante et de 15 % dans la cuve diffusante.

Conclusion. — La conception du détecteur, du point de vue de la collection de la lumière est évidemment mauvaise, mais elle est telle, qu'elle rend prépondérante l'influence des parois, ce que nous recherchions. La durée maximale des temps de montée détermine le pouvoir de résolution optimale qu'on peut attendre d'un sélecteur de coïncidence placé derrière ces détecteurs. En utilisant cette cuve dans la position indiquée, les parois diffusantes se révèlent donc avantageuses. Par contre, si ce même détecteur est équipé de deux photomultiplicateurs, en coïncidence rapide, montés symétriquement sur la cuve, normalement à la direction moyenne des particules incidentes, le pouvoir de résolution ne dépend uniquement que de la dispersion des temps de montée. Dans ce cas, à efficacité de détection égale, des parois réfléchissantes seront avantageuses.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) *Nuovo Cimento*, 12, nº 1, 1954.

(2) *Nuclear Instruments and Methods*, 5, 1959, p. 170.

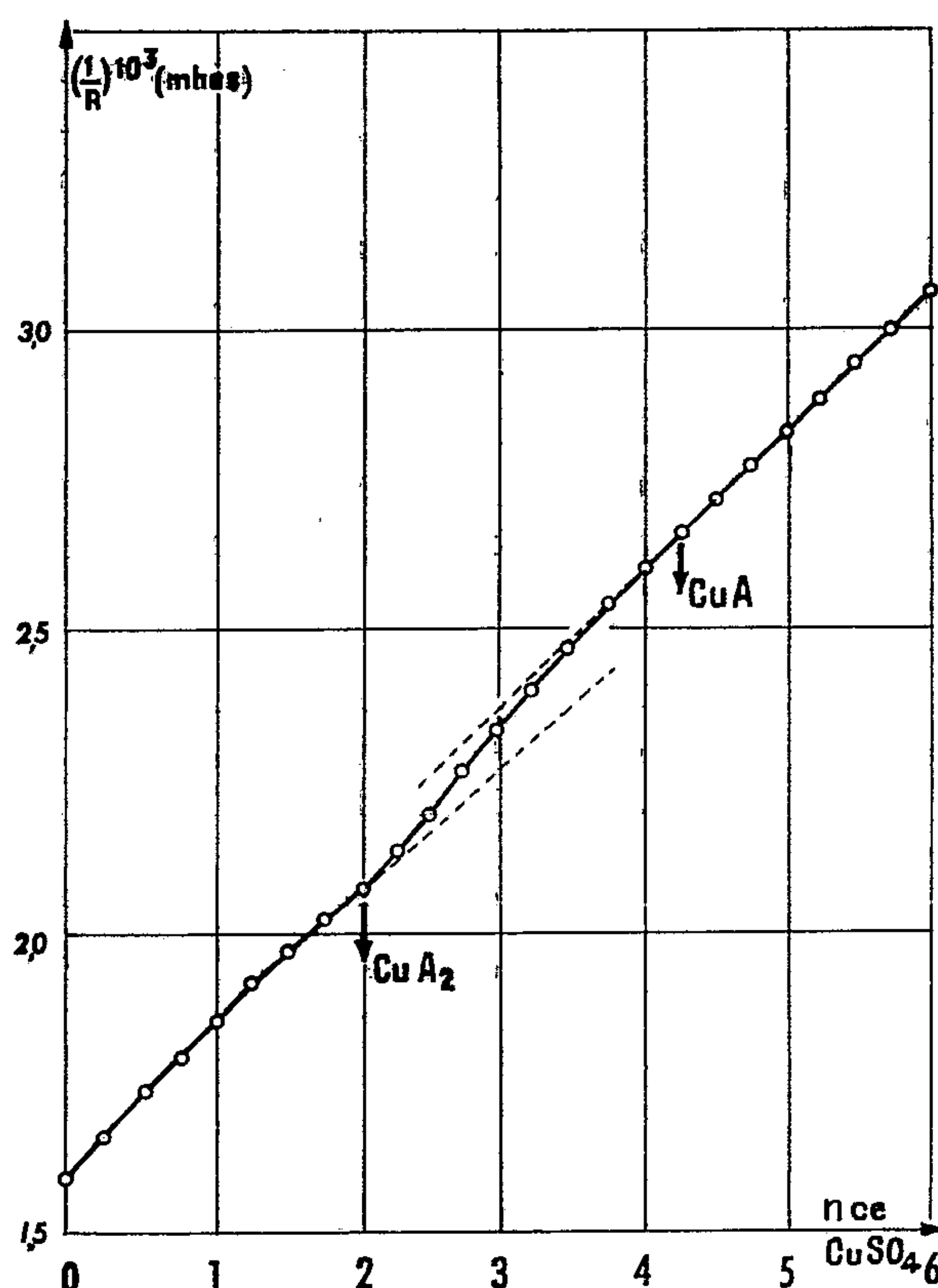
(3) *Canad. J. Phys.*, 30, nº 1, 1652.

(*Laboratoire de Physique corpusculaire, Faculté des Sciences, Caen.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence par conductimétrie des complexes du cuivre et de l'histamine.* Note (*) de Mme **Jacqueline Zarembovitch** et Mlle **Marguerite Quintin**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode conductimétrique permet de mettre en évidence deux complexes de la forme Cu (histamine) et Cu (histamine)$_2$.

On sait que l'ion cuivre est susceptible de donner des complexes avec l'histamine [1], [2], [3]. Nous avons vérifié par conductimétrie le nombre de ces complexes et leurs formules, en effectuant des titrages d'une solution d'histamine par une solution de $CuSO_4$ et inversement.



Titrage : 100 cm³ d'histamine, 1.10^{-3} M, par Cu SO_4, $2,5.10^{-2}$ M.

Les résistances sont mesurées au pont du Kohlrausch de précision, (précision de $\pm$ 0,1 %). La température est fixée à 25° $\pm$ 0,05° C. L'appareil détecteur est un téléphone. L'eau utilisée est de l'eau permutée de conductibilité 3.10^{-6} Ω/cm^{-1}. Les produits ont été soigneusement purifiés par cristallisations successives, sauf le bichlorhydrate d'histamine de pureté garantie. Dans les solutions de bichlorhydrate d'histamine nous avons

ajouté la quantité de KOH juste nécessaire pour libérer l'histamine. Nous avons vérifié que la cellule de titrage utilisée ne présentait aucun effet de fuite. La constante de la cellule est mesurée à l'aide de solutions de KCl préparées selon les indications de Jones [4]. Le pH des solutions a été mesuré après chaque addition de réactif. Nous avons apporté aux résultats expérimentaux deux corrections : celle de la dilution due à la variation de volume par addition du réactif titrant et celle due à la présence des ions H^+ et OH^- dans la solution.

La figure 1 représente l'une des courbes obtenues au cours du titrage de l'histamine par $CuSO_4$. Cette courbe comporte deux points remarquables qui correspondent exactement aux complexes Cu (histamine) et Cu (histamine)$_2$. Le premier point est très net, le deuxième l'est beaucoup moins.

Dans la première partie de la courbe le pH varie de 10,10 à 7,26. Le complexe 1-2 se forme seul. Dans la deuxième portion de courbe le pH varie de 7,26 à 6,05; les deux complexes coexistent. Enfin dans la dernière portion qui est une droite, c'est-à-dire pH $< 6,05$, le complexe 1-1 existe seul.

Les titrages effectués dans l'autre sens (titrage du $CuSO_4$ par l'histamine) conduisent aux mêmes résultats, mais les cassures de la courbe sont moins nettes. Dans ce travail nous ne mentionnons pas les charges des complexes, la méthode ne permettant pas de distinguer plusieurs complexes de même forme mais de charges différentes.

La méthode conductimétrique nous permet donc de conclure à l'existence, en solution aqueuse, des deux complexes Cu (histamine) et Cu (histamine)$_2$.

(*) Séance du 31 octobre 1950.

(1) B. L. Mickel et A. C. Andrews, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5291.
(2) B. L. Mickel et A. C. Andrews, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 323.
(3) G. B. Hares, W. C. Cornelius et B. E. Douglas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1816.
(4) G. Jones et B. C. Bradshaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 1780.

(Laboratoire d'Électrochimie de la Sorbonne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence d'un pic de frottement intérieur dû aux interactions entre les atomes de carbone et les atomes de molybdène dans divers alliages fer-molybdène-carbone.* Note (*) de M. **Gaston Collette**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les courbes représentant le coefficient de frottement intérieur, en fonction de la température, d'alliages fer-molybdène-carbone à teneurs en molybdène comprises entre 1,02 et 3,53 % en poids présentent, à côté du pic de frottement intérieur normal du carbone dans le fer α, un deuxième pic de frottement intérieur décalé vers les basses températures. Le deuxième pic peut être attribué aux interactions entre les atomes de carbone et ceux de molybdène.

Le molybdène ralentissant la vitesse de la précipitation du carbone en phase α, il est naturel de penser que, dans un alliage fer-molybdène-carbone, les atomes de molybdène auront, pour le carbone, une « affinité » (prise au sens large du terme) plus grande que les atomes de fer α. Il semble donc possible, *a priori*, d'observer par frottement intérieur, à côté du pic normal correspondant aux interactions entre les atomes de fer et les atomes de carbone, un autre pic dû aux interactions entre les atomes de molybdène et les atomes de carbone. Il nous a paru utile de vérifier l'exactitude de ce raisonnement.

L'étude a été faite sur des alliages préparés sous vide à partir de fer ex-carbonyle et de ferromolybdène de composition suivante : Mo, 66,00 %; Fe, 33,431 %; C, 0,05 %; Si, 0,36 %; S, 0,071 %; P, 0,088 %. Trois alliages ont été préparés.

— un alliage A, de composition suivante : Mo, 1,02 %; C, 0,005 %;
— un alliage B, de composition suivante : Mo, 1,83 %; C, 0,0075 %;
— un alliage C, de composition suivante : Mo, 3,53 %; C, 0,0120 %.

Tous ces alliages contenaient, en outre, environ 0,0018 % d'azote. Les éprouvettes de dimensions suivantes : $70\times 11\times 0,5$ mm, ont été, après usinage, recuites à 750° C, pendant 15 h en ampoule de silice scellée sous vide et trempées à l'eau glacée. Elles ont été, préalablement aux mesures, portées à 26° C, pendant quelques heures afin d'éviter des phénomènes transitoires de frottement intérieur qui seront décrits dans une publication ultérieure. Le frottement intérieur de ces éprouvettes a été mesuré en fonction de la température à l'aide d'un hystérésimètre composé décrit dans une Note précédente ([1]). La période des oscillations forcées des éprouvettes a été réglée à $4,6 \pm 0,1$ s. La température du pic du carbone dans le fer α est alors égale à 26° C et celle du pic de l'azote dans le fer α à 10° C.

La figure 1 (courbe *a* en trait plein) représente le coefficient de frottement intérieur d'une éprouvette de l'alliage A en fonction de la température. Cette courbe présente deux pics dont les températures sont respectivement égales à 18,5 et 27° C. Les figures 2 et 3 représentent respectivement le

coefficient de frottement intérieur en fonction de la température d'une éprouvette de l'alliage B et d'une éprouvette de l'alliage C. On remarque encore sur chaque courbe la présence de deux pics dont les températures sont respectivement égales à 18 et 26° C. En examinant les graphiques des figures 1, 2 et 3, on fait les remarques suivantes :

a. Les hauteurs des pics à 18 et 26° C sont d'autant plus faibles que la teneur initiale en carbone de l'éprouvette est plus élevée.

b. Le rapport entre la hauteur du pic à 18° C et celle du pic à 26° C décroît légèrement lorsque la teneur en molybdène de l'éprouvette croît.

Mo = 1,02 %
C = 0,005 %

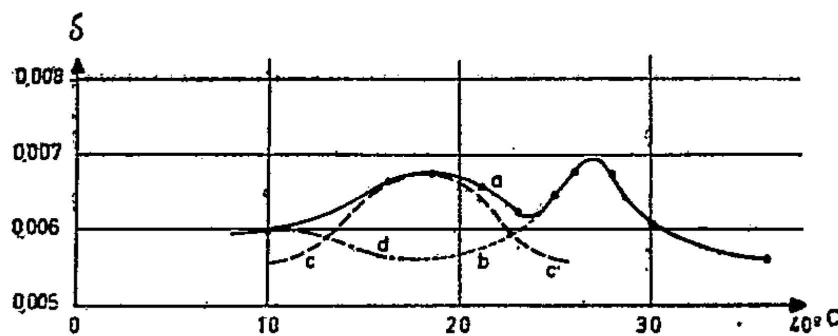


Fig. 1.

Mo = 1,83 %
C = 0,0075 %

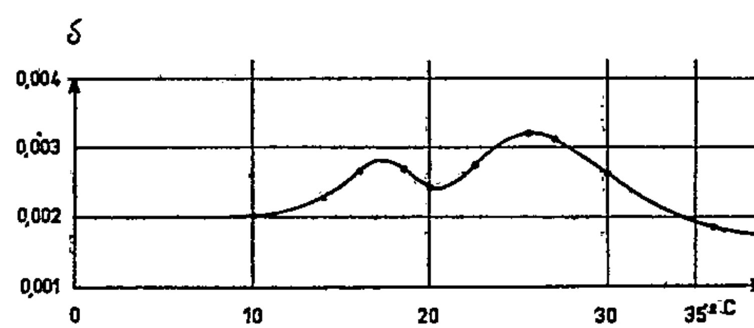


Fig. 2.

Mo = 3,53 %
C = 0,012 %

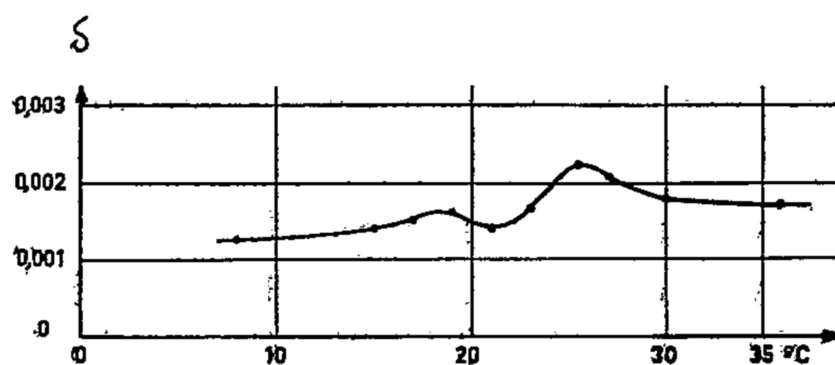


Fig. 3.

Mo = 1,02 %
C = 0,005 %
N = 0,004 %

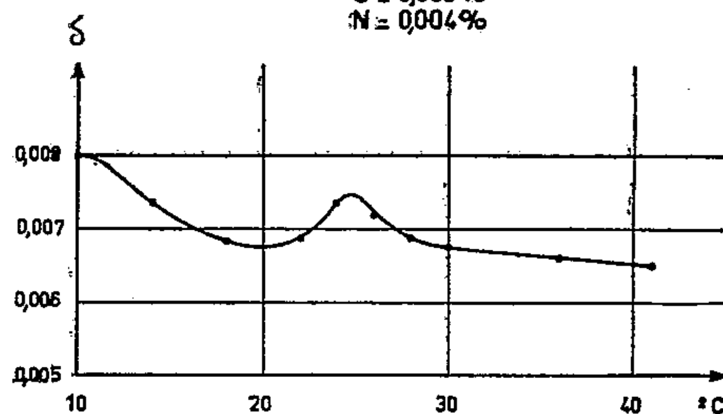


Fig. 4.

c. Malgré la présence de traces d'azote (environ 0,0018 %) dans le fer, il n'apparaît pas explicitement de pic à 10° C.

Le pic observé à 26° C correspond indubitablement au pic du carbone en solution dans le fer α. Le fait que les hauteurs des pics à 18 et à 26° C varient dans le même sens lorsque la teneur initiale en carbone de l'éprouvette croît, semble montrer que le pic à 18° C est bien dû aux interactions carbone-molybdène comme le raisonnement *a priori* le laissait prévoir. L'existence d'un deuxième pic à température plus basse que le pic normal du carbone pourrait être due au fait que les atomes de molybdène ayant un diamètre supérieur aux atomes de fer distordent le réseau dans leur voisinage. Il en résulterait alors une augmentation du volume des sites pour les atomes de carbone qui sauteraient ainsi plus facilement d'un site à l'autre d'où, pour une fréquence donnée, une température du pic inférieure à celle observée pour le pic du carbone dans le fer α.

Le pic de l'azote à 10° C n'apparaît pas sur les courbes; ceci provient du fait que, étant donné la faible teneur en azote de l'alliage, sa hauteur est très faible et qu'il est ainsi caché dans la courbe de frottement intérieur expérimentale. En effet, reprenons la courbe *a* de la figure 1. Déduisons de celle-ci la courbe du coefficient de frottement intérieur dû au carbone dans le fer α. Pour ce faire, traçons le symétrique par rapport à l'axe $t = 27^\circ$ C de la partie droite de la courbe *a*. Nous obtenons la courbe en pointillé *b*, qui, soustraite de la courbe *a* donne la courbe c' en tirets. En traçant le symétrique de c' par rapport à l'axe $t = 18^\circ$ C, nous obtenons la partie *c* de la courbe totale cc' représentant la courbe du frottement intérieur en fonction de la température, due aux interactions carbone-molybdène.

En soustrayant enfin de la courbe *a* la courbe *c* nous obtenons la courbe en traits mixtes *d* qui présente bien un maximum pour $t = 10^\circ$ C et qui représente la courbe de frottement intérieur en fonction de la température de l'azote dans la ferrite.

On pourrait opérer de la même façon sur les courbes des figures 2 et 3 et mettre ainsi en évidence les trois pics précédemment décrits.

Dans le but de nous assurer que le pic à 18° C est bien dû aux interactions entre le carbone et le molybdène, nous avons nitruré l'éprouvette A à 478° C pendant 24 h dans une atmosphère ammoniac-hydrogène de pression partielle en ammoniac égale à 0,09 atm, ce qui correspond à une teneur en azote à l'équilibre dans le fer α égale à 40.10^{-6}. Après nitruration, l'éprouvette a été recuite sous argon purifié à 500° C pendant 15 h et trempée à l'eau glacée. Le frottement intérieur a été mesuré ensuite en fonction de la température. La figure 4 présente la courbe ainsi obtenue. On distingue sur cette courbe le pic à 10° C, correspondant aux interactions azote-fer, ainsi qu'un pic à 25° C correspondant aux interactions carbone-fer. Le pic à 18° C n'apparaît plus explicitement cette fois-ci, étant caché dans la courbe totale. Cette expérience confirme que le pic à 18° C est bien dû aux interactions carbone-molybdène, car s'il était causé par les interactions azote-molybdène, sa hauteur aurait dû être sensiblement proportionnelle à la hauteur du pic de l'azote.

Il peut paraître paradoxal que, dans les alliages utilisés, le pic à 26° C ait une hauteur d'autant plus faible que la teneur initiale en carbone de l'éprouvette est plus élevée. Ceci provient du fait que le carbone, en solution dans le fer α, précipite d'autant plus rapidement que son degré de sursaturation est plus élevé. Les éprouvettes ayant été vieillies quelques heures à 26° C avant le début des mesures, il reste alors d'autant moins de carbone en solution que la teneur initiale en cet élément était plus élevée.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) G. COLLETTE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2756.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude cinétique de la polymérisation de l'isoprène dans le benzène par action du lithium métallique.* Note (*) de MM. **Victor Sinn** et **Jean Minoux**, présentée par M. Jacques Duclaux.

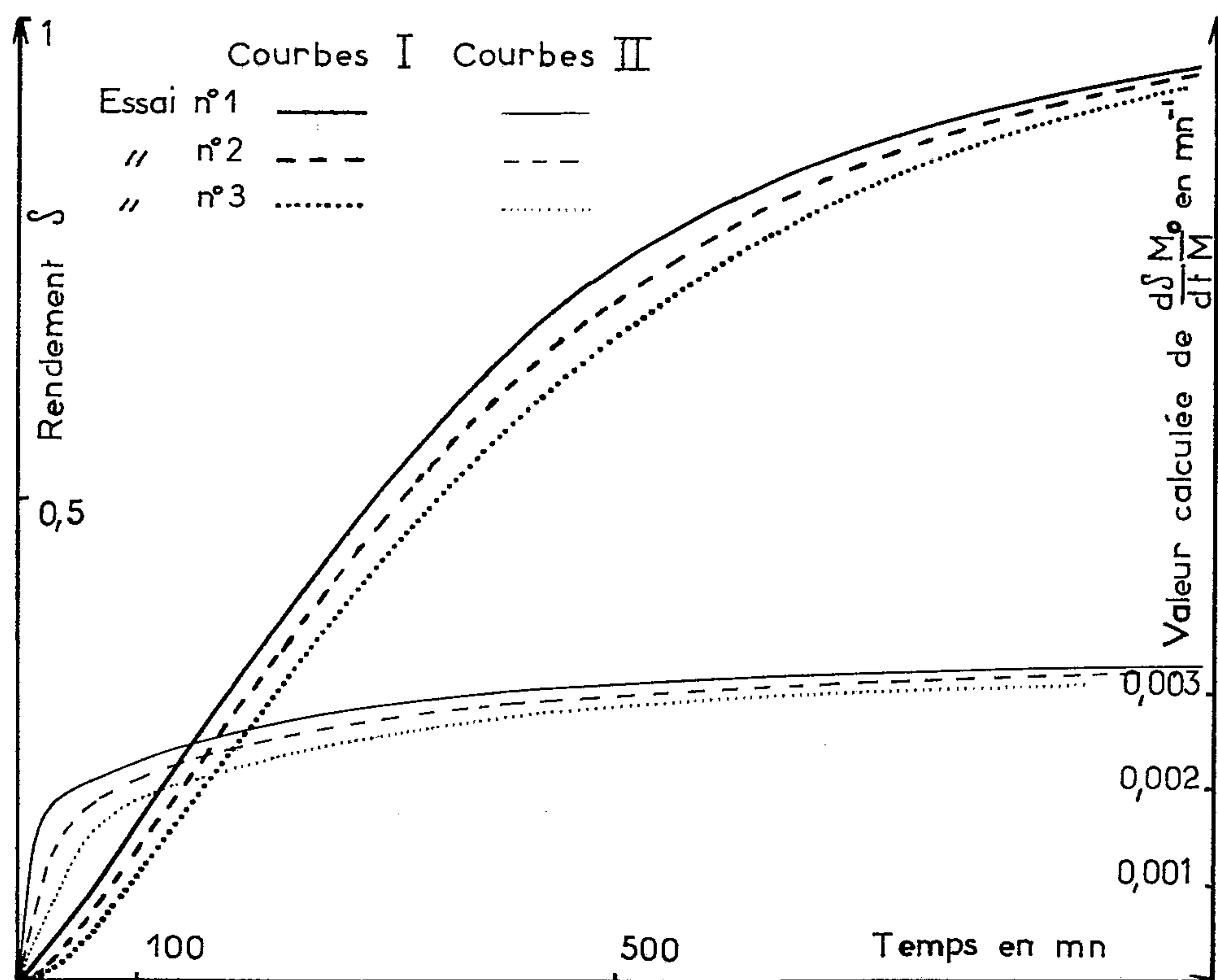
Grâce aux phénomènes d'association des organolithiens, l'existence de tels composés est démontrée dans le système lithium-isoprène-benzène dont la cinétique de polymérisation est étudiée par dilatométrie.

Les polymères obtenus dans un même solvant par action du lithium ou par action d'organolithiens sur l'isoprène présentent une même microstructure; en particulier dans un solvant non polaire ils sont stéréospécifiques [1]. Ceci suggère que dans la polymérisation par le lithium se forment des organolithiens intermédiaires. Effectivement dans le cas des solvants polaires, Ziegler a mis en évidence la présence d'organolithiens [2], mais ceci est plus difficile dans le cas des solvants non polaires où leur concentration est manifestement infime. En outre nous avons observé des polymérisations au cours desquelles la surface du lithium augmentait en se désagrégeant. Il ne suffit donc pas de montrer que le nombre de centres actifs croît pendant la polymérisation pour conclure à la formation d'organolithiens, comme l'a fait Gibbs [3], et rejeter l'hypothèse d'une polymérisation à la surface du métal sur laquelle nous avons remarqué que le polyisoprène restait parfois attaché. Cette hypothèse a d'ailleurs déjà été avancée par Mark [4] et par Szwarc [5].

Étude expérimentale. — La vitesse de la polymérisation de l'isoprène dans le benzène est constante lorsqu'elle est initiée par des organolithiens à des concentrations suffisantes pour que leur association soit notable [6]. Donc, si lors de l'initiation par le lithium, il se forme des organolithiens, la vitesse de polymérisation variera peu pour des quantités assez grandes de lithium. Dans le cas de la polymérisation en masse, non stéréospécifique, du butadiène, ceci semble vérifié par Ortlieb : il a trouvé que pour des doses suffisantes de lithium le milieu réactionnel atteint une viscosité déterminée en un temps pratiquement fixe [7]. Pour effectuer une telle vérification avec précision dans le cas de l'isoprène, nous avons suivi par dilatométrie les polymérisations d'une même solution d'isoprène dans le benzène initiées par trois quantités différentes d'un même échantillon de lithium. Ce dernier a été obtenu par lavages au benzène et filtrations d'une fine suspension de lithium dans la vaseline préparée suivant le procédé Firestone [8]. Nous avons pris de très fortes doses de lithium pour favoriser la formation éventuelle d'organolithiens, diminuer l'influence des impuretés et travailler à faible viscosité. Pour cette dernière raison nous avons adopté une faible concentration d'isoprène (0,5 mole/l). Les poly-

mérisations ont été réalisées dans un autoclave en acier inoxydable d'une capacité de 220 ml, muni d'un dilatomètre et maintenu à 30° C grâce à une jaquette de thermostatation. Des billes en acier ont été placées dans l'autoclave soumis à un mouvement planétaire pour assurer l'agitation du milieu et renouveler par écrasement la surface du lithium.

Résultats. — Les variations du rendement δ des polymérisations en fonction du temps sont représentées par les courbes I. Sauf au début, elles sont pratiquement identiques dans les trois essais. Appelons M_0 et M



les concentrations en monomère aux instants o et t et c^* la concentration en centres actifs à l'instant t. Si nous écrivons

$$\frac{dM}{dt} = k_p c^* M \qquad \text{il vient} \quad \frac{d\delta}{dt}\frac{M_0}{M} = k_p c^*.$$

Les variations de $(d\delta/dt)$ (M_0/M) proportionnelles à c^* et calculables à partir des courbes I sont représentées par les courbes II. Celles-ci montrent que dans les trois essais, les concentrations en centres actifs croissent rapidement au début pour tendre ensuite vers une valeur limite voisine de 0,003 mn^{-1}. Les pentes initiales des courbes II sont sensiblement proportionnelles aux poids de lithium. Les masses moléculaires moyennes viscosymétriques des polyisoprènes obtenus en fin de polymérisation ont été déterminées par la méthode de Walter, Scott et Magat ([9]), elles sont en

gros inversement proportionnelles aux poids de lithium. Ces résultats apparaissent dans le tableau ci-dessous.

Numéro de l'essai	1.	2.	3.
Poids de lithium (g)	13	5,9	2,7
Pentes initiales des courbes II (mn^{-2})...	0,00023	0,00010	0,00005
Masses moléculaires moyennes	96 000	192 000	350 000

D'autre part, avec le milieu réactionnel de l'essai n° 2 filtré nous avons initié et suivi, selon une technique décrite dans une Note précédente ([6]), la polymérisation à 30° C d'isoprène à une concentration initiale de 0,5 mole/l. Dans cet essai la valeur initiale de $d\Im/dt$ est de 0,003 mn^{-1} alors que dans les autres essais la valeur maximale de $d\Im/dt$ est de 0,0018 mn^{-1}. Donc, si du lithium a pu traverser le filtre il n'a pas été seul responsable de la polymérisation.

Finalement l'ensemble de ces résultats montre que la polymérisation de l'isoprène dans les solvants non polaires par le lithium se fait vraisemblablement en phase homogène par l'intermédiaire d'organolithiens. L'association réversible de ces composés devient notable pour des concentrations assez fortes, ce qui limite le nombre des centres actifs tout en permettant à chaque organolithien d'initier une chaîne macromoléculaire.

(*) Séance du 12 septembre 1960.

([1]) A. V. Tobolsky, *J. Pol. Sc.*, 26, 1957, p. 240.
([2]) K. Ziegler, *Ann. Chem.*, 511, 1934, p. 71.
([3]) C. F. Gibbs, Travaux présentés au meeting of American Chemical Society de septembre 1957 à New-York, rapportés par M. Roha, *Fortschritte der hochpolymeren Forschung*, 1, 1960, p. 533.
([4]) H. Mark, *J. Coll. Sc.*, 11, 1956, p. 748.
([5]) M. Szwarc, *Makr. Chem.*, 35, 1960, p. 138.
([6]) J. Minoux, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3650.
([7]) C. Ortlieb, *Rev. gén. Caoutchouc*, 9, 1959, p. 1178.
([8]) F. W. Stavely, *Industr. Engineering Chem.*, 48, 1956, p. 778.
([9]) W. C. Walter, R. L. Scott et M. Magat, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1480.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Cinétique et mécanisme réactionnel de la copolycondensation des acides amino-11 et hydroxy-11 undécanoïques.* Note (*) de M. **Bruno Jasse**, présentée par M. Georges Champetier.

La copolycondensation en masse des acides amino-11 et hydroxy-11 undécanoïques est une réaction du deuxième ordre. Une interprétation du mécanisme réactionnel est donnée.

Afin de préparer des polyestéramides, nous avons effectué l'étude cinétique de la copolycondensation en masse des acides amino-11 et hydroxy-11 undécanoïques. Chaque monomère, pris séparément, se polycondense suivant une réaction d'ordre différent : d'une part, Vergoz ([1]) a établi que la réaction pour l'acide amino-11 undécanoïque est du deuxième ordre; d'autre part, Walker et Lumsden ([2]) ont montré qu'elle est du troisième ordre pour l'acide hydroxy-11 undécanoïque, ce qui est normal pour une polyestérification non catalysée.

Par ailleurs, Despas, Khaladji et Vergoz ([3]) ont vérifié qu'à l'état solide l'acide amino-11 undécanoïque a une structure ionique $NH_3^+(CH_2)_{10}COO^-$ tandis que l'acide hydroxy-11 undécanoïque est sous la forme moléculaire $OH(CH_2)_{10}COOH$.

L'évolution du degré de polycondensation moyen en nombre $\overline{DP}_n$ en fonction du temps, pour chaque monomère et pour des mélanges de monomères en proportions différentes est représentée sur la figure 1. Les courbes deviennent des droites pour les copolymères. En conséquence, la réaction de copolycondensation est du deuxième ordre par rapport au temps.

Il convient de remarquer que, pour un temps donné de copolycondensation, le $\overline{DP}_n$ est inférieur à ceux des deux homopolymères, et que les copolymères riches en acide amino-11 undécanoïque ont des $\overline{DP}_n$ inférieurs à ceux des copolymères riches en acide hydroxy-11 undécanoïque, alors que la vitesse de polycondensation de l'aminoacide est beaucoup plus grande que celle de l'hydroxyacide. L'évolution du nombre d'extrémités basiques COO^- au cours de la réaction, déterminée par dosage conductimétrique (*fig.* 2) permet de préciser le mécanisme réactionnel. La réaction comporte deux stades. Durant le premier, les extrémités basiques COO^- disparaissent très rapidement quel que soit le pourcentage d'aminoacide. Après une période intermédiaire également courte, le nombre d'extrémités basiques reste constant. La cinétique est ensuite déterminée par la vitesse de réaction des groupements hydroxyles OH sur les groupements acides COOH, c'est-à-dire par une polyestérification.

Le fait que le nombre d'extrémités basiques COO^- reste pratiquement constant implique la constance du nombre d'extrémités acides NH_3^+. Celles-ci jouent un rôle catalytique qui abaisse de trois à deux l'ordre de

la réaction. D'autre part, le nombre d'extrémités acides NH_3^+ est inversement proportionnel à la quantité d'aminoacide (*fig.* 2). Il en résulte que la quantité de catalyseur NH_3^+ est directement proportionnelle à la quantité d'hydroxyacide. De ce fait, la pente des droites $\overline{DP}_n = f(t)$ est plus grande dans le cas des mélanges riches en hydroxyacide, cette pente étant proportionnelle à la concentration du catalyseur.

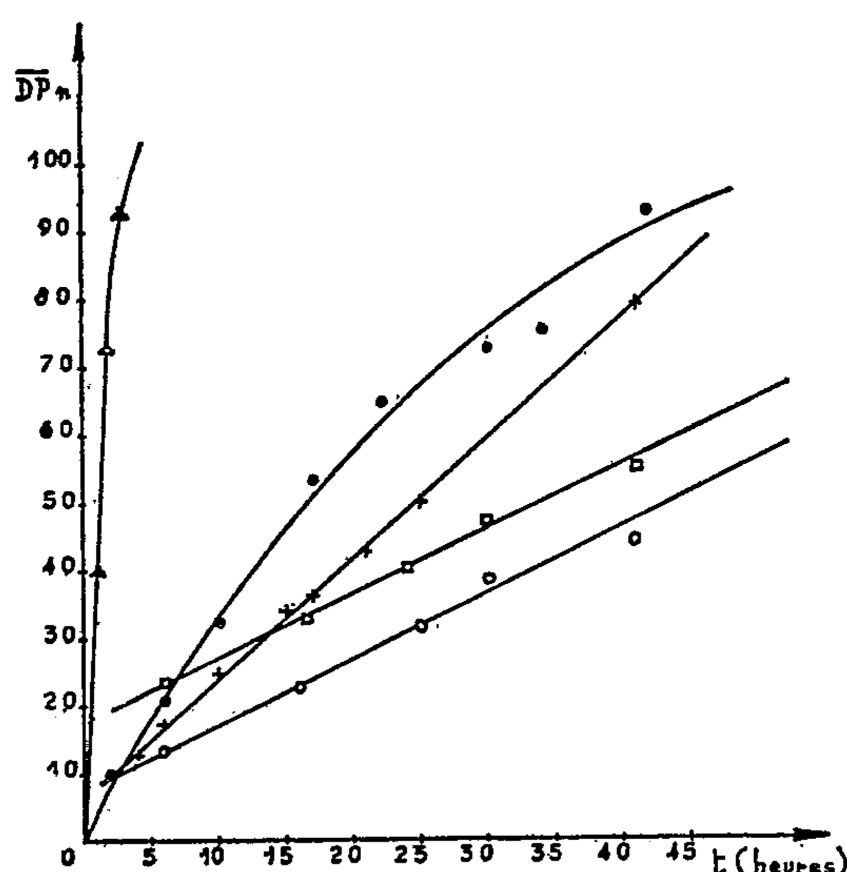


Fig. 1.

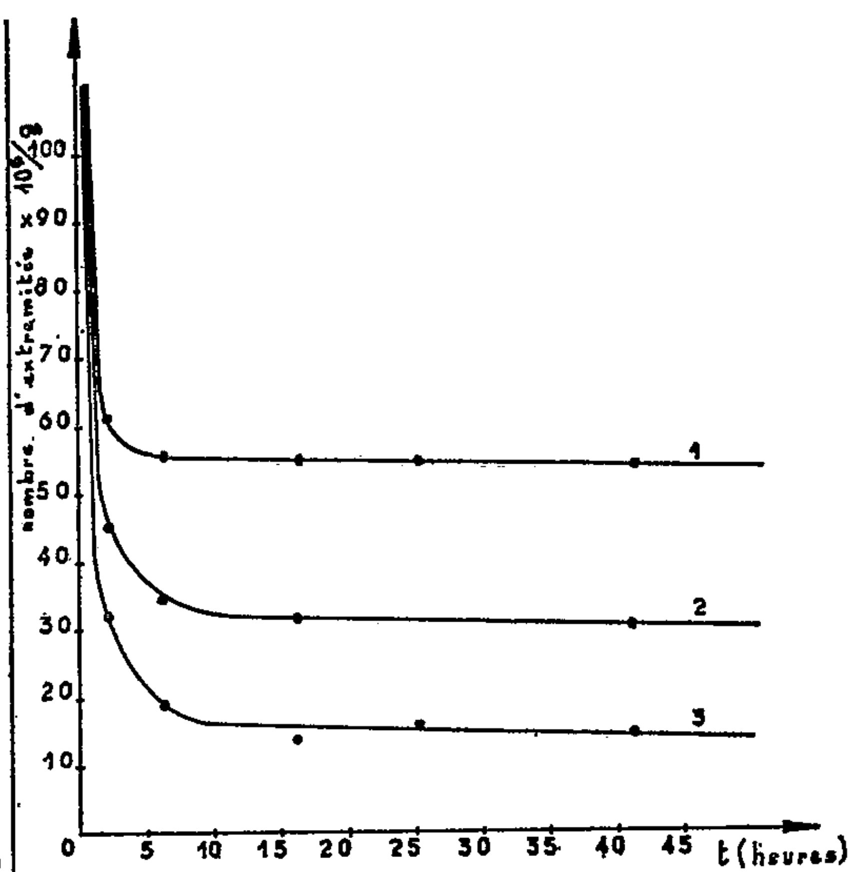


Fig. 2.

Fig. 1. — Degré de polycondensation moyen en nombre $\overline{DP}_n$ en fonction du temps.

△ Acide amino-11 undécanoïque.
● Acide hydroxy-11 undécanoïque.
+ Copolymère contenant 10 % d'aminoacide.
○ » » 50 % »
□ » » 90 % »

Fig. 2. — Nombre d'extrémités basiques en fonction du temps par gramme de copolymère.

Courbe 1 : Copolymère contenant 10 % d'aminoacide.
» 2 : » » 50 % »
» 3 : » » 90 % »

La structure ionique de l'aminoacide est aussi responsable de la disposition relative des courbes $\overline{DP}_n = f(t)$ des copolymères par rapport à celles des homopolymères.

En effet, une telle disposition n'est explicable théoriquement qu'en supposant une polycondensation séparée. Les deux monomères se polycondensent séparément, l'un suivant une réaction du deuxième ordre, l'autre suivant une réaction du troisième ordre, on trouve

$$\frac{1}{\overline{DP}} = \frac{1}{\dfrac{1-\alpha}{\alpha} + \overline{DP}_1} + \frac{1}{\left[\dfrac{\alpha(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2} + \overline{DP}_2^2\right]^{\frac{1}{2}}},$$

$\overline{DP}$, degré de polycondensation moyen en nombre du mélange;

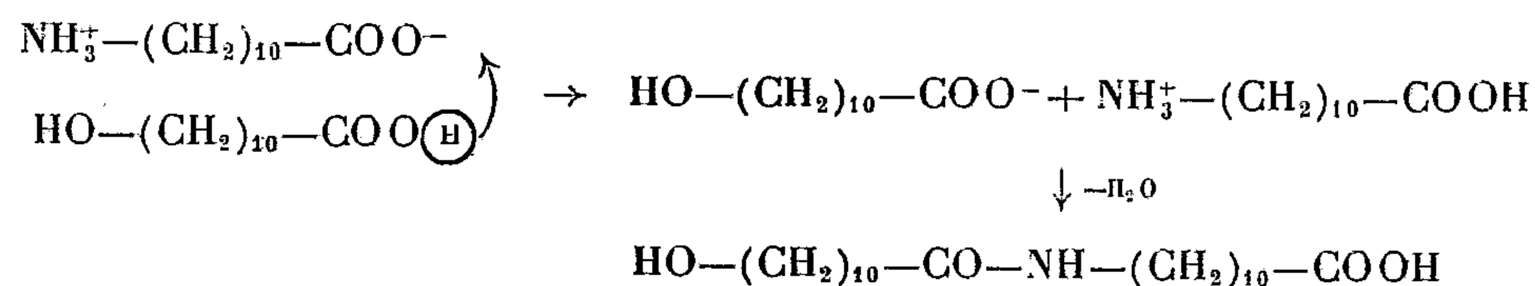
$\overline{DP}_1$, degré de polycondensation moyen en nombre de l'homopolymère 1 supposé seul;

$\overline{DP}_2$, degré de polycondensation moyen en nombre de l'homopolymère 2 supposé seul;

α, pourcentage du monomère 1.

Cette expression permet de tracer les courbes théoriques $\overline{DP} = f(t)$ qui se placent effectivement en dessous de celles des homopolymères.

Cependant, si pratiquement la réaction semble se présenter comme une polycondensation séparée, il se forme néanmoins un copolymère par suite d'un échange de proton entre monomères selon le schéma



$$\begin{array}{l} NH_3^+-(CH_2)_{10}-COO^- \\ HO-(CH_2)_{10}-COO\text{(H)} \end{array} \rightarrow HO-(CH_2)_{10}-COO^- + NH_3^+-(CH_2)_{10}-COOH$$

$$\downarrow -H_2O$$

$$HO-(CH_2)_{10}-CO-NH-(CH_2)_{10}-COOH$$

Les extrémités ioniques disparaissent rapidement. Cette suite de réactions donne finalement un nouvel acide-alcool, ce qui ne change pas la cinétique de polycondensation des extrémités non ioniques. La réaction est donc séparée par le fait que les extrémités ioniques réagissent de préférence entre elles, mais la formation d'un copolymère est possible par échange de proton.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) R. VERGOZ, *Ann. Chim.*, 8, 1953, p. 101.
(2) WALKER et LUMSDEN, *J. Chem. Soc.*, 79, 1901, p. 1193.
(3) J. DESPAS, J. KHALADJI et R. VERGOZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, p. 1105.

(École supérieure de Physique et de Chimie industrielles Laboratoire de Chimie macromoléculaire de la Ville de Paris, 10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de divers sels métalliques sur la cinétique de polymérisation de l'acrylonitrile.* Note (*) de MM. **Jacques Parrod** et **Hubert Monteiro**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Les chlorures de glucinium, de magnésium et d'aluminium, comme celui de lithium, accélèrent la polymérisation de l'acrylonitrile par radicaux libres. Le chlorure cuivrique se comporte comme un inhibiteur puis comme un retardateur. Corrélativement les ions Cu^{++} sont réduits, ensuite Cu^{+} se fixe sur les macroradicaux.

Le chlorure de lithium, en solution dans la diméthylformamide, inactif vis-à-vis de la polymérisation du styrène provoquée par l'azoisobutyronitrile, accélère dans les mêmes conditions celle de l'acrylonitrile et du méthacrylonitrile. La masse moléculaire moyenne des polymères se trouve également augmentée ([1]).

Nous avons retrouvé ces résultats en ce qui concerne le lithium, et effectué des investigations analogues avec des chlorures d'autres métaux : glucinium, magnésium, aluminium, cuivre, nickel, cobalt.

La cinétique des polymérisations est suivie au moyen de dilatomètres d'une capacité de 10 ou 20 ml, le diamètre des capillaires atteignant 1,2 mm environ, à 60° ± 0,025. Lorsque le degré de conversion atteint 10 à 15 %, le polymère est précipité par l'alcool méthylique. Sa masse moléculaire moyenne en nombre est déterminée par viscosimétrie, en appliquant la relation de Cleland et Stockmayer modifiée par Onyon ([2]), ([3]), qui suppose une distribution de Gauss :

$$[\eta] = 3,92\,\overline{M}_n^{\,0.75}\,.\,10^{-4}.$$

Le chlorure de nickel et le chlorure de cobalt anhydres n'exercent aucune influence sur la marche de la polymérisation du styrène et de l'acrylonitrile.

Les chlorures de glucinium, de magnésium et d'aluminium anhydres se comportent comme le chlorure de lithium. Les nombres reproduits ci-dessous concernent le chlorure de magnésium.

[Acrylonitrile] = 2,4 mol-g.l^{-1} ; [Azoisobutyronitrile] = 10^{-2} mol-g.l^{-1}.

$[MgCl_2]$ (mol-g.l^{-1}).	$V = -\frac{d[M]}{dt}$ (mol-g.l^{-1}.s^{-1}.10^7).	DP en nombre.	$\frac{V}{DP}\cdot 10^7$.
0	724	381	1,90
1,21	913	464	1,96
2,42	936	480	1,95
7,27	1 050	535	1,96
9,69	1 103	555	1,98
14,52	1 145	590	1,94

On remarquera que les degrés moyens de polymérisation en nombre sont proportionnels aux vitesses.

Le chlorure cuivrique inhibe la polymérisation du styrène, aussi bien que celle de l'acrylonitrile, mais tandis que la première reprend sa vitesse normale, après une période de transition, la seconde se trouve retardée. La durée de l'inhibition est sensiblement proportionnelle à la concentration du sel cuivrique, et en raison inverse de celle de l'initiateur.

La vitesse de polymérisation au cours de la phase retardée est proportionnelle à la concentration de l'initiateur, et en raison inverse de celle du chlorure cuivrique.

1° *Concentration variable en* $CuCl_2$.

[Acrylonitrile] = 2,4 mol-g.l^{-1}; [Azoisobutyronitrile] = 4.10^{-2} mol-g.l^{-1}.

$[CuCl_2].10^2$ (mol-g.l^{-1}).	Durée d'inhibition τ (mn).	$\frac{\tau}{[CuCl_2]}.10^{-2}$.	$V.10^7$ (mol-g.l^{-1}.s^{-1}).	$[CuCl_2].V.10^9$ (mol-g^2.l^{-2}.s^{-1}).
0,25	46	184	685	171
0,50	97	194	331	165
0,75	133	177	226	169

2° *Concentration variable en azoisobutyronitrile.*

[Acrylonitrile] = 2,4 mol-g.l^{-1}; $[CuCl_2]$ = 0,25.10^{-2} mol-g.l^{-1}.

[Azo].10^2 (mol g.l^{-1}).	τ (mn).	[Azo].τ.10^2.	$V.10^7$ (mol-g.l^{-1}.s^{-1}).	$\frac{V}{[Azo]}.10^5$.
1	134	134	157	157
1,5	110	165	249	166
2	94	184	293	146
2,5	86	215	447	179
3	62	186	521	173
4	46	184	684	171

Les résultats obtenus avec les chlorures de glucinium, de magnésium et d'aluminium trouvent leur explication dans la formation de combinaisons de ces sels avec les radicaux en cours de croissance, le groupe nitrile jouant là un rôle essentiel. L'allure plus rapide de la polymérisation serait due soit à l'augmentation de la vitesse d'addition du monomère sur ces nouveaux radicaux, soit à une désactivation plus lente de ceux ci. Dans les deux cas, la relation classique approchée $V/DP = V_i$ (V, vitesse de polymérisation; V_i, vitesse d'initiation), bien vérifiée ici, reste valable. Si l'on pose

$$V_i = k_i[\text{Azo}], \quad \text{on trouve} \quad k_i = 1,9.10^{-5}.$$

L'effet inhibiteur du chlorure cuivrique est dû à la réduction des ions Cu^{++} par les radicaux; en effet, la solution, d'abord jaune, se décolore. En même temps, sa conductibilité électrique augmente, sans doute en raison de l'apparition d'ions H^+ :



$$(CH_3)\dot{C}(CN) + Cu^{++} \rightarrow CH_2=C(CH_3)(CN) + Cu^{+} + H^{+}.$$

Cette réaction étant supposée très rapide, sa vitesse sera $V'_i = k'_i$ [Azo]. Des chiffres indiqués plus haut on peut conclure que k'_i est en moyenne voisin de 2,3, c'est-à-dire nettement supérieur à k_i. Ce résultat signifie que Cu^{++} capte une plus grande proportion des radicaux initiaux que le monomère, à moins qu'il ne réagisse aussi directement sur l'azoïque.

Pendant la période de retard qui suit, la couleur jaune réapparaît. Il est probable que les macroradicaux voient leur croissance interrompue par la fixation de Cu^+, qui devient ainsi bivalent. Corrélativement, la conductibilité diminue, l'ion organométallique se déplaçant lentement. Une telle combinaison doit être labile, décomposable par l'alcool méthylique. En fait, l'addition de celui-ci précipite un polyacrylonitrile dont la composition centésimale est normale, ne contenant ni chlore, ni cuivre.

(*) Séance du 12 septembre 1960.

(1) C. H. BAMFORD, A. D. JENKINS et R. JOHNSTON, *Proc. Roy. Soc.*, A 239, 1957, p. 214; A 241, 1957, p. 364; *J. Pol. Sc.*, 29, 1958, p. 355.

(2) R. R. CLELAND et W. H. STOCKMAYER, *J. Pol. Sc.*, 17, 1955, p. 473.

(3) P. F. ONYON, *J. Pol. Sc.*, 22, 1956, p. 13.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence de faibles quantités d'hydrocarbures sur le domaine d'inflammabilité des mélanges de formaldéhyde et d'air à 120° C.* Note (*) de Mlle **Marie-Paule Brunold** et MM. **Ralph Delbourgo** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Le propane ou le méthane, ajoutés en faibles proportions aux mélanges de formaldéhyde et d'air, entraînent une modification profonde du domaine d'inflammabilité et l'apparition de nouveaux types de flammes. Ces hydrocarbures inhibent fortement les mélanges riches en formaldéhyde en faisant apparaître des flammes dont les caractéristiques s'apparentent à celles des flammes froides.

Après avoir déterminé le domaine d'inflammabilité des mélanges de formaldéhyde et d'air à 120° C et sous basses pressions [1], il nous a paru intéressant d'étudier le comportement des mélanges ternaires de vapeurs de formaldéhyde avec l'air et un hydrocarbure, ces trois constituants se trouvant généralement en présence au cours de l'oxydation ou de l'inflammation des hydrocarbures.

Afin de pouvoir comparer les résultats à ceux relatifs aux mélanges binaires de formaldéhyde et d'air, nous avons incorporé le troisième constituant (propane ou méthane) à l'air de manière à réaliser un comburant légèrement carburé. Ce mélange, préparé séparément, servait à réaliser les mélanges de formaldéhyde et de comburant de la même manière et avec le même appareillage que pour les binaires formaldéhyde-air. Les mélanges « comburants » suivants ont été utilisés : air + 2,4 % C_3H_8; air + 3 % C_3H_8; air + 5,4 % C_3H_8; air + 7,2 % CH_4; air + 9 % CH_4. Dans le dispositif expérimental, déjà décrit [1], la propagation de la flamme était ascendante; le critère d'inflammabilité était la propagation totale de la flamme.

La figure 1 résume les résultats obtenus à 120° C avec les mélanges propane-air. Le domaine d'inflammabilité des mélanges de formaldéhyde et d'air sans hydrocarbure est représenté en pointillé. On voit nettement la modification introduite par l'addition du propane à l'air dès la concentration de 2,4 %. Tous les mélanges riches en formaldéhyde, à partir de 30 % sont fortement inhibés. L'ensemble est une famille de courbes évoluant régulièrement au fur et à mesure que croît la proportion de propane. L'inhibition est de plus en plus marquée par le relèvement des pressions critiques. De plus tandis que la forme du domaine d'inflammabilité du formaldéhyde est normale, l'addition d'hydrocarbure conduit à l'apparition d'une courbe à deux lobes, analogue à celle obtenue dans certains cas avec des mélanges binaires d'un hydrocarbure et d'air. Le second lobe est généralement attribué, suivant l'hydrocarbure considéré et les conditions expérimentales (principalement la pression et la température) soit à un second domaine d'inflammabilité [2] dû à des conditions

particulières déjà décrites ([3]), soit à un domaine de flammes froides ([4]). Les flammes observées avec les mélanges précédents à l'intérieur du second lobe, sont extrêmement peu lumineuses ét visibles seulement dans l'obscurité. Elles ont alors une teinte blafarde et présentent les caractéristiques visuelles des flammes froides. Il faut encore noter que le type de flammes observées dans l'ensemble du domaine dès l'addition d'une faible proportion d'hydrocarbure au comburant, n'est plus celui du formaldéhyde. En effet, tandis que les flammes des mélanges binaires de formaldéhyde et d'air sont rapides et blanches (sauf aux basses pressions

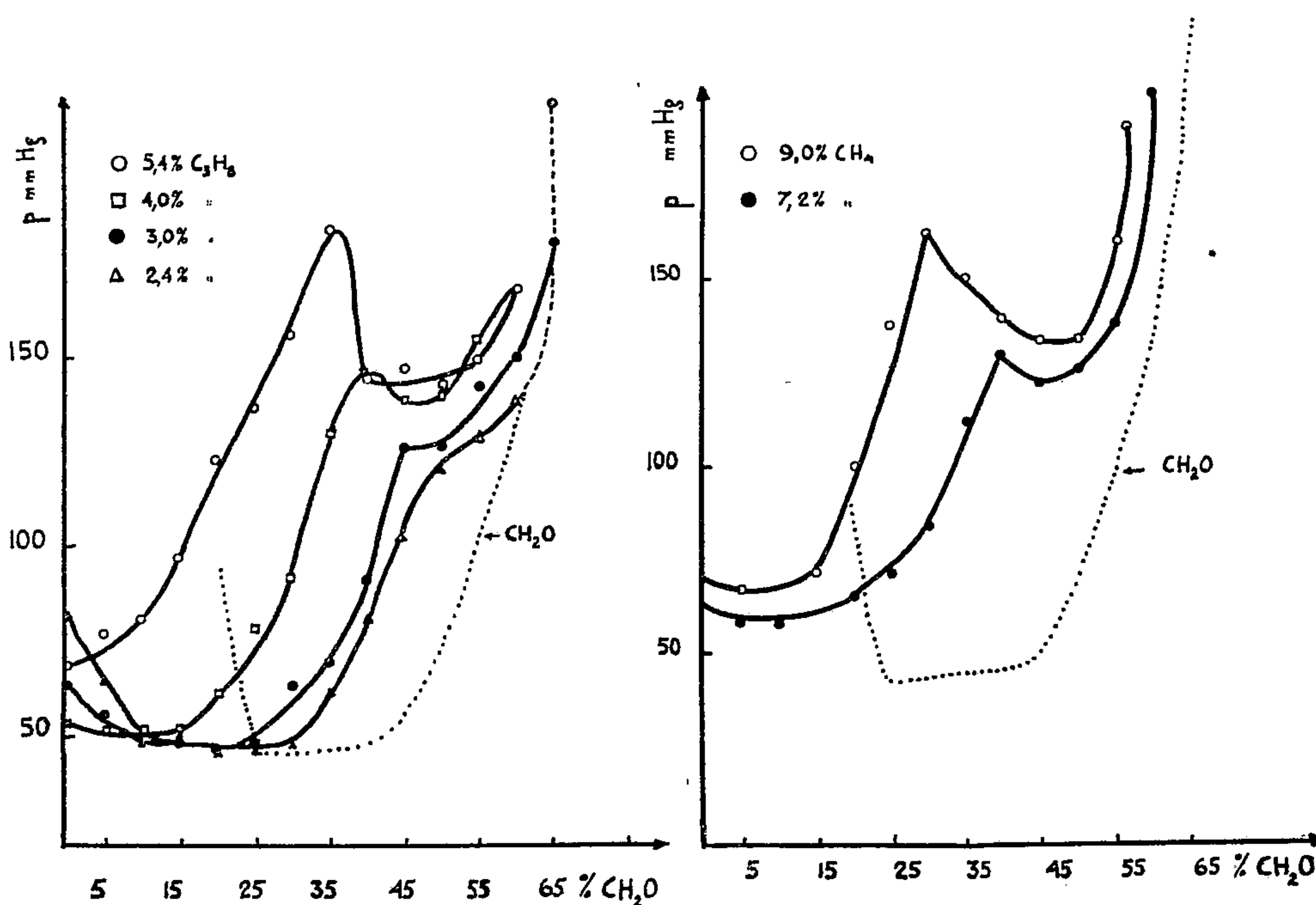


Fig. 1.

Fig. 2.

au voisinage des limites où elles peuvent être bleues), celles des mélanges ternaires (formaldéhyde-air carburé) présentent toutes les caractéristiques des flammes d'hydrocarbure. Elles sont violettes à la limite inférieure, deviennent bleues puis vertes au voisinage de la limite supérieure du premier lobe, exactement comme dans le cas d'un mélange hydrocarbure-air. Mais l'addition de quantités croissantes de formaldéhyde modifie le mélange, comme si l'on ajoutait des quantités croissantes de propane. Il semble en fait que dès que le mélange comburant renferme une faible quantité (2,4 %) de propane, c'est le type de flamme de l'hydrocarbure qui l'emporte sur celui du formaldéhyde.

La figure 2 est relative aux résultats obtenus à 120° C avec le méthane qui donne deux courbes analogues aux précédentes, les phénomènes lumineux étant encore semblables à ceux observés avec le propane.

Peu de travaux ont été effectués sur l'inflammabilité du formaldéhyde et de ses mélanges. Vanpée ([5]) et ses collaborateurs ont observé avec les mélanges riches en formaldéhyde des luminescences et des flammes particulières. Les conditions expérimentales (surtout la température) étant différentes des nôtres, il est difficile de faire un rapprochement. Quoi qu'il en soit il nous semble prématuré de formuler dès maintenant une conclusion quant à l'origine des flammes particulières observées dans le second lobe sous l'influence de l'hydrocarbure incorporé au mélange. L'hypothèse des flammes froides est, pour l'instant et sans nouvelles données expérimentales, difficile à retenir car ni le formaldéhyde (sans hydrocarbure), ni l'hydrocarbure envisagé (sans formaldéhyde), ne donnent des flammes froides dans les conditions de pression et de température où nous avons opéré. En fait on se trouve en présence d'un mélange ternaire où la faible quantité d'hydrocarbure présent peut perturber fortement la pyrolyse induite du formaldéhyde, comme il est également possible que le mélange d'hydrocarbure et d'air subisse l'influence d'un très gros excès de formaldéhyde.

De nouvelles expériences sur ces mélanges ternaires devraient nous permettre de préciser le rôle du formaldéhyde dans la combustion.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

([1]) J. Legrand, R. Delbourgo et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1514.
([2]) R. Delbourgo et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 958.
([3]) G. Dalmai, *Thèse*, Paris, et *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, 13, 1958, p. 1683.
([4]) K. Spence et D. T. A. Townend, *Colloque intern. sur la combustion en phase gazeuse*, C. N. R. S., Paris, 1948, p. 113.
([5]) M. Vanpee et F. Grard, *Fuel*, 34, 1955, p. 433.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction du tétrafluorure de silicium par l'hydrure de calcium.* Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller** et **Robert de Pape**, présentée par M. Paul Pascal.

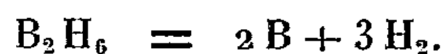
Les divers stades de la réduction du tétrafluorure de silicium par l'hydrure de calcium ont été mis en évidence. Au-dessus de 300° C la réaction primaire $SiF_4 + 2\,CaH_2 = 2\,CaF_2 + SiH_4$ est suivie d'une dissociation du monosilane en silicium et en hydrogène, qui donne une méthode de préparation originale du silicium. Au-delà de 500° C, lorsque l'hydrure est en grand excès, le silicium formé donne naissance aux siliciures Si_2Ca et SiCa.

Dans un travail antérieur nous avons montré que l'hydrure de calcium réduit le trifluorure de bore au-delà de 225° C selon la réaction



$$3\,CaH_2 + 2\,BF_3 = 3\,CaF_2 + B_2H_6.$$

Le diborane formé se dissocie, d'autant plus facilement que la température est plus élevée :



$$B_2H_6 = 2\,B + 3\,H_2.$$

Le bore élémentaire est accompagné au-dessus de 700° C d'une petite quantité d'hexaborure due à une réaction secondaire :



$$6\,B + CaH_2 = CaB_6 + H_2.$$

Il en résultait une méthode de préparation du bore, simple, efficace et peu coûteuse (1).

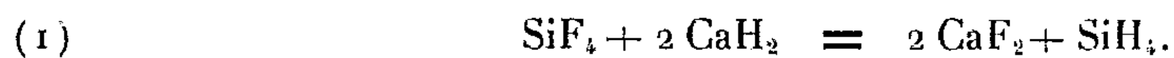
Il était tentant de reprendre cette étude en substituant au trifluorure de bore le tétrafluorure de silicium, dont le comportement est très voisin, bien que son enthalpie de formation soit plus élevée.

Les données antérieures sur la réduction des composés du silicium par les hydrures sont rares. A. E. Furholt, A. C. Bond Jr. et H. I. Schlesinger obtiennent le monosilane par action de $Li\,Al\,H_4$ sur $Si\,Cl_4$ en solution dans l'éther (2). Bichara (3) réduit la silice par l'hydrure de calcium au-dessus de 500° C; il obtient primairement le silicium, qui réagit avec un éventuel excès d'hydrure pour former des siliciures eux-mêmes réducteurs par rapport à $Si\,O_2$.

Le tétrafluorure de silicium utilisé est obtenu par pyrolyse du fluosilicate de potassium; l'hydrure de calcium est préparé par action de l'hydrogène sur le calcium distillé (Rémy-Genneté) (4).

Les thermolyses sont effectuées, soit en enceinte fermée, soit dynamiquement par passage sur l'hydrure d'un courant de $Si\,F_4$ dilué dans l'hydrogène. Les pyrolysats sont étudiés par l'analyse chimique et par voie radiocristallographique; un piège à azote liquide permet de condenser tous les gaz sauf l'hydrogène et d'en effectuer le dosage.

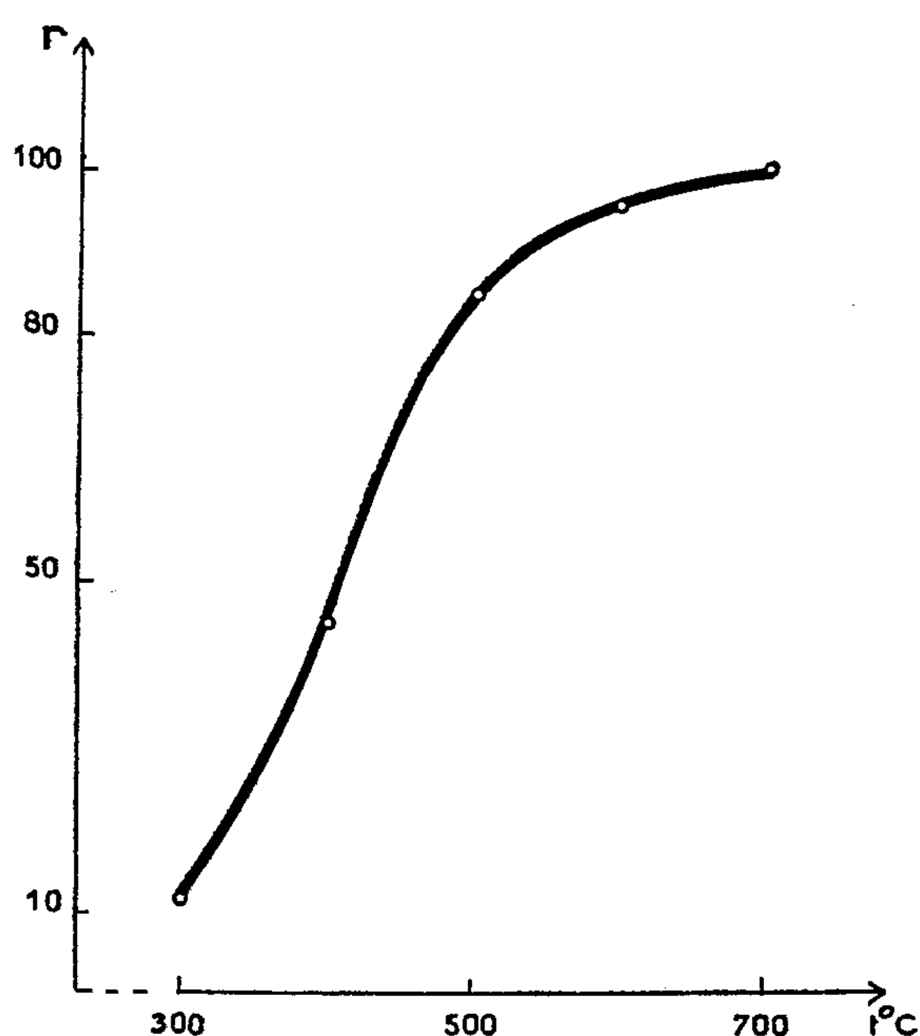
La réaction débute à 250° C. Jusqu'à 300° C elle est essentiellement marquée par la transformation de l'hydrure de calcium en fluorure avec libération de monosilane :



(1) $$SiF_4 + 2\,CaH_2 = 2\,CaF_2 + SiH_4.$$

De très faibles quantités de trisilane Si_3H_8 sont également mises en évidence.

La réaction est lente et très incomplète par suite de l'enrobement progressif de l'hydrure par le fluorure formé. A 290° C par exemple le taux de



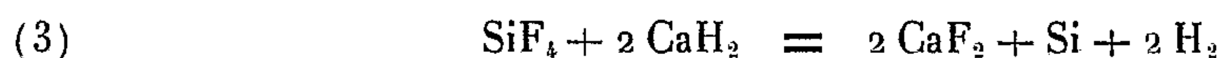
conversion de CaH_2 en CaF_2 ne dépasse pas 12 %, valeur atteinte après 24 h de chauffe.

Au-delà de 300° C le fluorure obtenu est mélangé à du silicium provenant d'une dissociation du monosilane dans la masse réactionnelle :



(2) $$SiH_4 = Si + 2\,H_2.$$

Les réactions (1) et (2) donnent alors le schéma global



(3) $$SiF_4 + 2\,CaH_2 = 2\,CaF_2 + Si + 2\,H_2$$

auquel, par utilisation des données thermodynamiques, nous pouvons attribuer à 300° C une variation d'énergie libre $\Delta G = -124{,}4$ kcal.

Avec un excès de 50 % de SiF_4 la pression gazeuse se stabilise au bout de 18 h à 400° C et après 3 h à 700° C; les taux de transformation relatifs à l'hydrure initial sont alors respectivement de 44 et de 99 % (*fig.*).

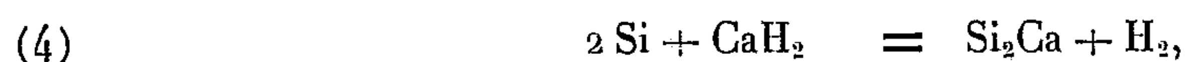
Le silicium formé est cristallisé dans le système cubique. Le produit obtenu en-deçà de 500° C est noir; il s'éclaircit, lorsque la température

de préparation est plus élevée, pour prendre vers 700° C une teinte bistrée, phénomène qui semble lié à une finesse croissante du grain.

Le silicium est purifié par dissolution du fluorure de calcium dans une solution d'acide perchlorique à 20 % saturée d'acide borique. Les faibles quantités de silice formées au cours de ce traitement sont éliminées à l'acide fluorhydrique.

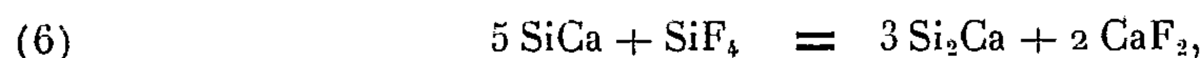
A partir de 500° C, pour un gros excès d'hydrure de calcium, les siliciures Si_2 Ca et Si Ca se substituent au silicium. après chauffage prolongé L'excès d'hydrure nécessaire à leur apparition est d'autant moins important que la température est plus élevée. A 700° C Si_2Ca et Si Ca apparaissent simultanément pour un rapport moléculaire CaH_2/SiF_4 supérieur à 4; lorsque celui-ci croît, SiCa se renforce par rapport à Si_2Ca; il subsiste seul pour $CaH_2/SiF_4 > 8$. Le composé $SiCa_2$ n'est jamais mis en évidence.

Une étude en fonction du temps montre que Si_2Ca et SiCa proviennent d'une action secondaire de l'hydrure en excès sur le silicium formé


(4) $$2\,Si + CaH_2 = Si_2Ca + H_2,$$


(5) $$Si_2Ca + CaH_2 = 2\,Si\,Ca + H_2.$$

L'hypothèse inverse d'une formation de silicium par l'intermédiaire de siliciures peut d'autant moins être retenue qu'une étude séparée a montré que les réactions


(6) $$5\,SiCa + SiF_4 = 3\,Si_2Ca + 2\,CaF_2,$$


(7) $$2\,Si_2Ca + SiF_4 = 5\,Si + 2\,CaF_2$$

ne se produisent respectivement qu'à 500 et 700° C et exigent un excès notable de SiF_4.

La réduction du tétrafluorure de silicium par l'hydrure de calcium donne ainsi une méthode de préparation du silicium utilisable dans un large domaine de température et susceptible de donner un produit de grande pureté.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) P. Hagenmuller et R. de Pape, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 114.

(2) A. E. Furholt, A. C. Bond Jr et H. I. Schlesinger, *J. Amer. Chim. Soc.*, 69, 1947, p. 1199.

(3) M. Bichara, *Ann. Chem.*, 1956.

(4) Remy Gennete, *ibid.*, (19), 10, 1933, p. 263.

(*Faculté des Sciences de Rennes, Laboratoire de Chimie minérale A.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système eau-hydroxyde de sodium.* Note (*) de MM. **Roger Cohen-Adad**, **Aymond Tranquard**, Mlles **Rose Péronne**, **Paule Negri** et M. **Antoine-Pierre Rollet**, présentée par M. Louis Hackspill.

Cette étude vient compléter, par l'examen des équilibres invariants, le diagramme qu'avait établi Pickering en 1893. On a retrouvé les huit hydrates de la soude observés par cet auteur. Mais les hydrates fractionnaires signalés depuis, ne se sont pas manifestés.

Le système binaire eau-hydroxyde de sodium a été étudié en 1893 par Pickering [1] qui a mis en évidence une série considérable d'hydrates, et dressé les différentes courbes de liquidus. Les hydrates sont au nombre de huit [1-2-3,11-3,5-4 (2 variétés), 5 et 7 H_2O]. Plus tard Antropoff et Sommer [2] ont ajouté au tracé de Pickering la branche de liquidus qui concerne la soude anhydre.

Récemment Mauret [3] a signalé un semi-hydrate $NaOH.0,5\,H_2O$, décelé par thermogravimétrie; puis Wunderlich [4] dans une étude de diffraction de rayons X a fait état d'hydrates fractionnaires qui semblent provenir d'une identification chimique peu précise.

Nous avons repris l'étude détaillée du système principalement dans le but de vérifier les mesures de Pickering et de les compléter par la détermination des équilibres invariants négligés par cet auteur.

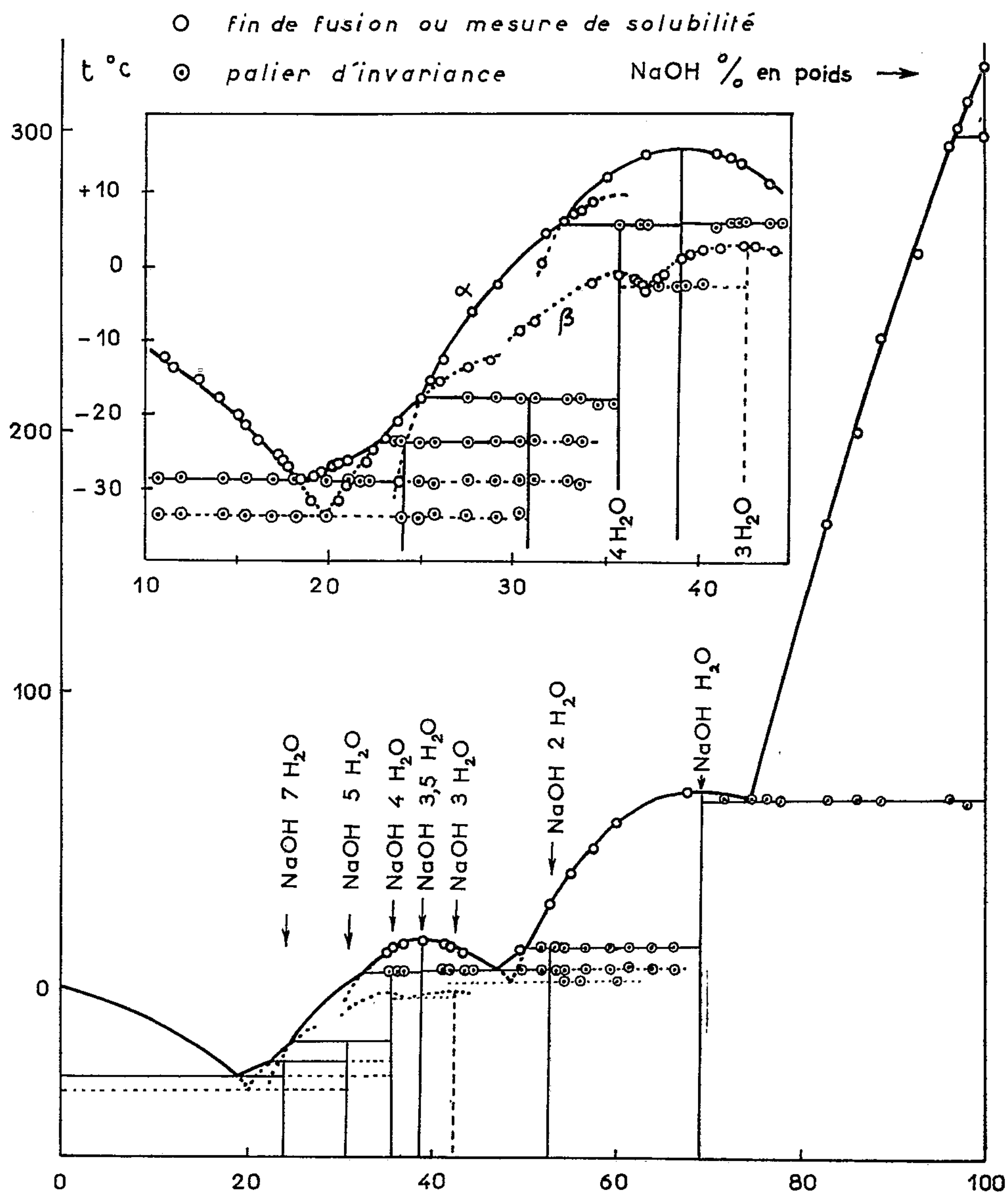
Deux méthodes expérimentales ont été utilisées conjointement : la mesure des solubilités pour le tracé précis des courbes de liquidus; l'analyse thermique par courbes d'échauffement pour la détermination des paliers d'invariance [*voir* étude similaire du système eau-potasse [5]].

Le binaire eau-soude se caractérise par l'extrême facilité avec laquelle il conduit à des équilibres métastables. Les équilibres stables sont obtenus, le plus souvent, par refroidissement rapide dans l'air liquide ou la neige carbonique, suivi d'un recuit quelquefois très long, à une température moins basse, pour assurer la cristallisation. Les hydrates $NaOH.4\,H_2O\,\beta$ et $NaOH.3\,H_2O$ n'apparaissent qu'à l'état métastable; on les obtient par un refroidissement lent suivi de l'analyse thermique dès que les cristaux sont formés.

Les équilibres liquide-solide ont été étudiés sous la pression atmosphérique jusqu'à la teneur 75 %. Au-delà nous avons opéré sous pression et une soude particulièrement exempte de carbonate (moins de 0,05 %) [6] a été utilisée.

Les résultats obtenus sont portés sur un diagramme d'équilibre en fonction de la composition pondérale (*fig.*). Une partie du diagramme est agrandie pour montrer les équilibres métastables observés. Tous les

hydrates obtenus par Pickering sont retrouvés, et le tracé qu'il fit des branches de liquidus se révèle précis. Mais aucun des hydrates fractionnaires indiqués par Mauret ou Wunderlich n'a pu être observé. La zone de composition entre 70 et 100 a notamment retenu notre attention, et



des traitements variés ont été appliqués sans faire apparaître d'accident thermique autre que l'eutexie groupant le monohydrate et la soude anhydre.

Les deux hydrates métastables $NaOH.4\,H_2O$ β et $NaOH.3\,H_2O$ ont été révélés par l'analyse thermique ainsi qu'une portion de l'eutexie métastable entre ces deux espèces chimiques. Pickering attribuait à la seconde la formule $9NaOH.28\,H_2O$ ou $NaOH.3{,}11\,H_2O$. Mais il semble difficile de faire un choix entre les formules 3 et 3,11 H_2O. En effet, la courbe de

liquidus présente un dôme très aplati et le maximum ne peut être situé avec précision (*voir* la partie agrandie de la figure). De plus, il n'a pas été possible dans ce travail de dresser le graphique de Tammann de l'eutexie métastable, car cette cristallisation ne peut être obtenue dans des conditions suffisamment reproductibles.

Dans la région comprise entre les compositions 24 et 36 % les équilibres stables montrent une assez grande complexité. L'eutexie stable de — 29° et la transition de — 24° se continuent au-delà de leur limite normale. C'est le processus de cristallisation qui est responsable de cette déformation. L'hydrate 4 H_2O α apparaît le premier lors de la solidification, puis deux réactions de transition se succèdent : formation du 5 et du 7 H_2O. Elles sont toujours incomplètes et une partie de l'hydrate 4 H_2O α subsiste sans avoir pu réagir. Des recuits même prolongés ne parviennent pas à améliorer sensiblement ces réactions.

Dans le tableau suivant sont rassemblés les points caractéristiques stables ou métastables du diagramme :

Nature.	T (°C).	%.	Phases solides.
Eutexie stable	— 29,0	18,50	Glace + 7 H_2O
Eutexie métastable	— 34	19,5	Glace + 5 H_2O
Transition	— 24,0	22,30	7 H_2O + 5 H_2O
Transition	— 18	24,70	5 H_2O + 4 H_2O α
Fusion métastable	— 1,30	35,71	4 H_2O β
Eutexie »	— 3,0	37	4 H_2O β + 3 H_2O
Fusion »	+ 2,6	42	3 H_2O
Transition	+ 5,10	32,40	4 H_2O α + 3,5 H_2O
Fusion congruente	+ 15,90	38,83	3,5 H_2O
Eutexie stable	+ 6,20	47,00	3,5 H_2O + 2 H_2O
» métastable	+ 3,0	48,5	3,5 H_2O + 1 H_2O
Transition	+ 12,9	50,5	2 H_2O + 1 H_2O
Fusion congruente	+ 65	68,96	1 H_2O
Eutexie stable	+ 62	75	1 H_2O + NaOH β
Transformation	+297	-	NaOH β + NaOH α
Fusion	+321	-	NaOH α

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) PICKERING, *J. Chem. Soc.*, 63, 1893, p. 890.

(2) ANTROPOFF et SOMMER, *Z. Phys. Chem.*, 123, 1926, p. 164.

(3) MAURET, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2151.

(4) WUNDERLICH, *Thèse*, Paris, 1958.

(5) COHEN-ADAD et MICHAUD, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2569.

(6) ROLLET, COHEN-ADAD et CHOUCROUN, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 146.

CHIMIE MINÉRALE. — *Expansion du graphite artificiel par insertion de brome.* Note (*) de MM. **François Bloc** et **Albert Hérold**, présentée par M. Louis Hackspill.

Des éprouvettes cylindriques taillées suivant trois directions rectangulaires dans des blocs de graphite artificiel sont soumises à l'action de la vapeur de brome. L'allongement est sensiblement proportionnel à la quantité d'halogène fixé. L'accroissement de volume des blocs de graphite est plus important que celui des cristallites qui les composent.

L'un de nous a tracé les cycles isobares de sorption et de désorption du brome pour plusieurs échantillons de graphite [1]. Les différences observées entre ces cycles montraient que l'insertion de brome peut apporter des renseignements quantitatifs sur la structure des graphites. Maire et Méring l'ont effectivement utilisée dans une étude du phénomène de graphitation [2] et nous poursuivons nous-même des recherches dans ce domaine. Nous avons perfectionné notre méthode d'étude isobare de façon à pouvoir mesurer simultanément la quantité de brome fixé par le graphite et son expansion. On opère sur des éprouvettes de graphite artificiel de 100 mm de longueur et de 7 mm de diamètre, auxquelles sont liés des index dont le déplacement est mesuré au cathétomètre.

La différence de température entre le brome liquide et le graphite étant portée en abcisse, on obtient des cycles de même allure lorsqu'on porte en ordonnée soit le taux de brome fixé, soit l'allongement de l'éprouvette.

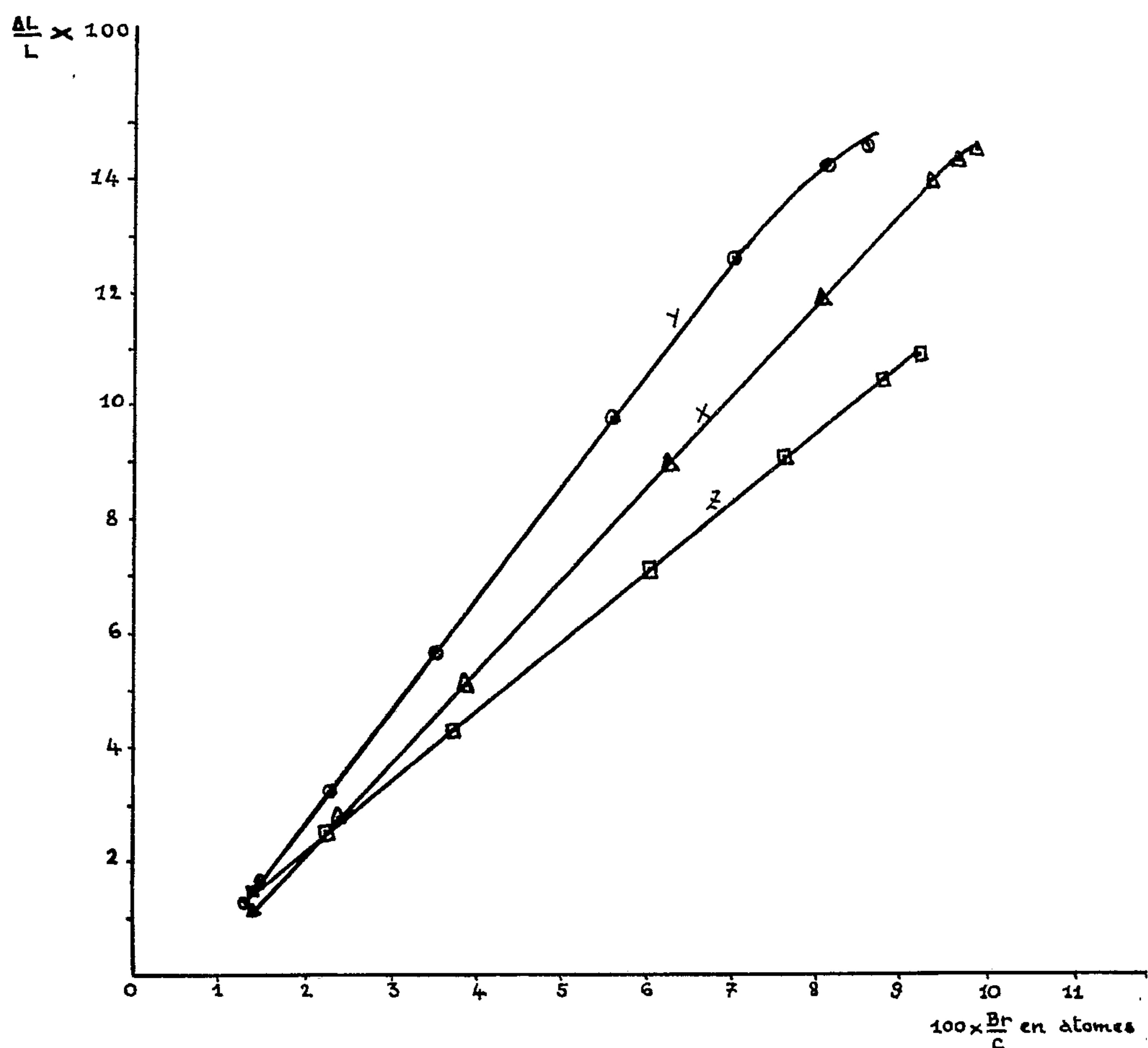
La figure représente la variation de longueur en fonction du taux de brome de trois éprouvettes taillées dans le même bloc de graphite suivant les directions rectangulaires OX, OY, OZ, cette dernière parallèle à l'axe de filage. Ces courbes, relatives à la désorption du brome, ne diffèrent que faiblement de celles relatives à la sorption, qui sont un peu moins régulières. Sauf à leur extrémité, où interviennent vraisemblablement des phénomènes d'adsorption, elles sont sensiblement rectilignes.

Aucun changement de pente ne marque l'existence de la phase intermédiaire de formule idéale $C_{16}Br$, signalée par l'un de nous [1] pour les graphites naturels, et qui, selon Maire et Méring [2], existe aussi pour les artificiels.

Il est intéressant de comparer la dilatation thermique linéaire et cubique du graphite à son expansion par insertion de brome. Pour certains échantillons, les pentes des courbes allongement-taux de brome sont sensiblement proportionnelles aux coefficients de dilatation thermique relatifs aux mêmes directions. Pour d'autres échantillons, cette proportionnalité ne se vérifie pas.

L'accroissement de *volume apparent* d'un bloc de graphite, qu'il soit dû à l'échauffement ou à l'insertion du brome, peut être calculé à partir des

mesures des allongements suivant les axes OX, OY, OZ. L'accroissement de *volume vrai*, c'est-à-dire celui des cristallites peut être calculé dans le cas de la dilatation thermique à partir de la variation des paramètres cristallins. Dans le cas de l'insertion, on peut utiliser les valeurs des paramètres cristallins donnés par Ruedorff [3] pour le composé C_8Br ou procéder par pycnométrie dans le brome liquide. Les deux méthodes ne fournissent



que les valeurs relatives au graphite saturé de brome. Elles nous ont donné des résultats concordants dans le cas du graphite naturel (le volume de C_8Br vaut environ 1,54 fois celui du graphite). Pour les graphites artificiels, la pycnométrie nous a fourni des valeurs un peu fortes, l'excès sur la valeur calculée pouvant atteindre 10 %.

Au cours de la dilatation thermique, l'accroissement apparent de volume est plus faible que l'accroissement vrai, car ce dernier est partiellement absorbé par les pores du graphite. Il en est autrement lors de l'insertion du brome. Nous avons mesuré sur cinq échantillons de graphite pour usages nucléaires des accroissements apparents valant de 1,4 à 2,2 fois l'accroissement vrai. L'insertion entraîne donc la formation d'espaces vides dans

la masse du graphite. Ce phénomène semble d'autant plus marqué que les expansions linéaires suivant les trois axes OX, OY, OZ, s'écartent davantage les uns des autres.

La mesure de l'expansion macroscopique des graphites artificiels au cours de la fixation du brome apporte ainsi sur ces produits des données nouvelles qui complètent celles fournies par les autres méthodes d'étude.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 591; *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 999.

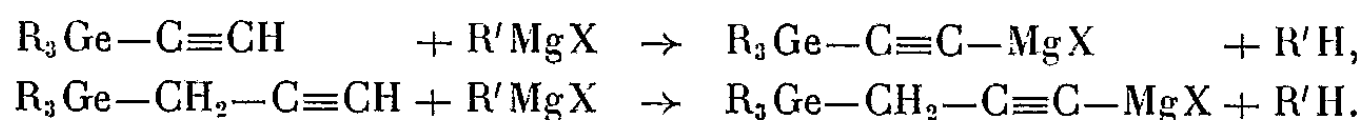
(2) J. MAIRE et J. MÉRING, *Proceedings of the third Conference on Carbon*, Buffalo, 1957 (Pergamon Press, 1959), p. 337.

(3) RUEDORFF, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 245, 1941, p. 383.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de nouveaux composés acétyléniques du germanium.* Note (*) de M. **Pierre Mazerolles**, présentée par M. Marcel Delépine.

Divers types de dérivés acétyléniques du germanium ont été synthétisés en utilisant, soit la réactivité des organogermanomagnésiens préparés à partir des alcoylgermanes acétyléniques vrais, soit l'action d'un halogénure d'alcoylgermanium sur un magnésien acétylénique.

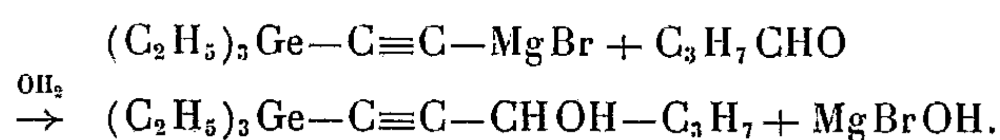
Les tétra-alcoylgermanes acétyléniques, dont nous avons indiqué récemment [1] le mode de préparation, possèdent des propriétés chimiques voisines de celles des alcynes. En particulier, les germanes à fonction acétylénique vraie (dérivés éthynylés et propargylés) donnent, comme les alcynes vrais, un précipité d'alcynure au contact des solutions argentiques ou cuivreuses; ils réagissent également sur les organomagnésiens mixtes au sein de l'éther (ou mieux du tétrahydrofuranne) avec formation de carbure d'hydrogène :



$$R_3Ge{-}C{\equiv}CH + R'MgX \rightarrow R_3Ge{-}C{\equiv}C{-}MgX + R'H,$$
$$R_3Ge{-}CH_2{-}C{\equiv}CH + R'MgX \rightarrow R_3Ge{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}MgX + R'H.$$

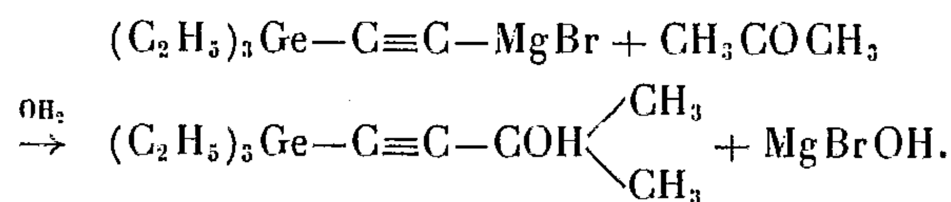
Les organogermanomagnésiens mixtes ainsi obtenus, aussi réactifs que les magnésiens classiques, permettent de réaliser de nombreuses synthèses avec un excellent rendement :

— Les aldéhydes conduisent facilement aux alcools secondaires acétyléniques correspondants; ainsi, par condensation du butanal et du magnésien du triéthyléthynylgermane on obtient, après hydrolyse, le triéthylgermyl-1 hexyne-1 ol-3 :



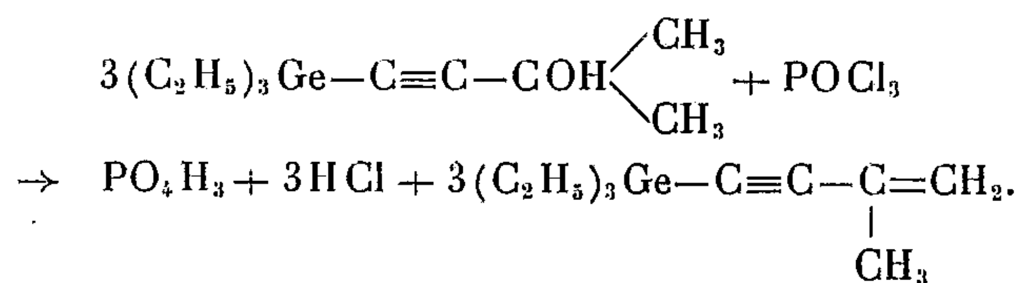
$$(C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}MgBr + C_3H_7CHO \xrightarrow{OH_2} (C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}CHOH{-}C_3H_7 + MgBrOH.$$

— Les cétones permettent de préparer de même les alcools tertiaires; par exemple, l'action de l'acétone sur le magnésien précédent conduit au triéthylgermyl-1 méthyl-3 butyne-1 ol-3 :



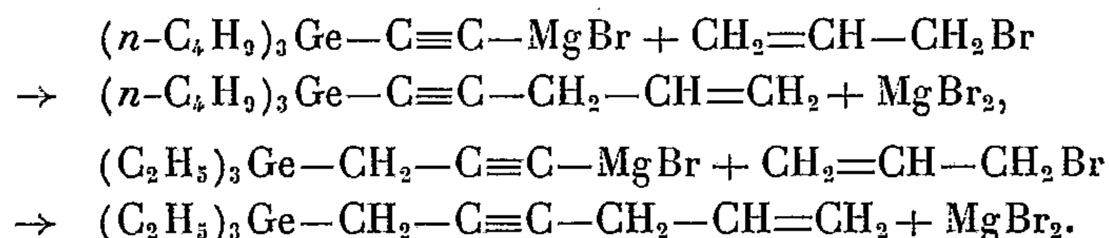
$$(C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}MgBr + CH_3COCH_3 \xrightarrow{OH_2} (C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}COH(CH_3)_2 + MgBrOH.$$

Cet alcool, ($É_1$ 80°; n_D^{20} 1,4686; d_4^{20} 1,0183) assez stable à la chaleur, de déshydrate facilement sous l'action de l'oxychlorure de phosphore en présence de pyridine [2] avec formation d'ényne :



$$3(C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}COH(CH_3)_2 + POCl_3 \rightarrow PO_4H_3 + 3HCl + 3(C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}C(CH_3){=}CH_2.$$

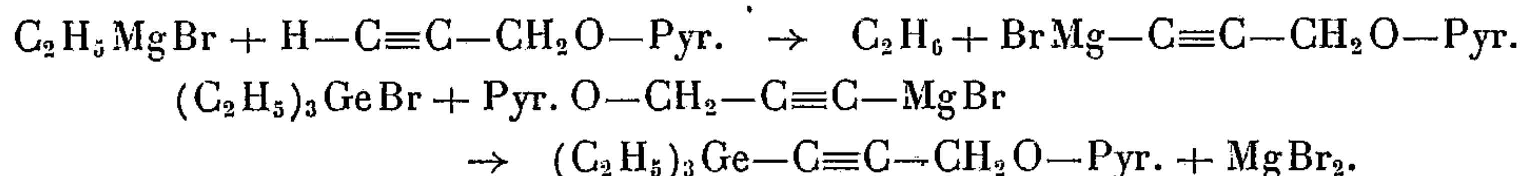
— L'action du bromure d'allyle sur les organogermanomagnésiens éthynylés et propargylés conduit à des trialcoylgermyl-pentène-1 yne-4 et hexène-1 yne-4 respectivement :



$$(n\text{-}C_4H_9)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}MgBr + CH_2{=}CH{-}CH_2Br$$
$$\rightarrow (n\text{-}C_4H_9)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + MgBr_2,$$
$$(C_2H_5)_3Ge{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}MgBr + CH_2{=}CH{-}CH_2Br$$
$$\rightarrow (C_2H_5)_3Ge{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + MgBr_2.$$

— Par carbonatation du magnésien du tributyléthynylgermane on obtient, après hydrolyse, l'acide $(n\text{-}C_4H_9)_3\,Ge{-}C{\equiv}C{-}COOH$ solide, se décomposant par chauffage comme le dérivé isologue du silicium (³).

On peut également préparer commodément des alcoylgermanes à fonction acétylénique par action d'un halogénure d'alcoylgermanium sur un magnésien acétylénique; l'alcool propargylique convient bien pour cet usage, après pyrannylation :



$$C_2H_5MgBr + H{-}C{\equiv}C{-}CH_2O{-}Pyr. \rightarrow C_2H_6 + BrMg{-}C{\equiv}C{-}CH_2O{-}Pyr.$$
$$(C_2H_5)_3GeBr + Pyr.\,O{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}MgBr$$
$$\rightarrow (C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}CH_2O{-}Pyr. + MgBr_2.$$

L'alcool $(C_2H_5)_3\,Ge{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$ est libéré de sa combinaison pyrannylée de la façon habituelle (⁴).

Nous avons préparé enfin un dérivé diacétylénique conjugué, le triéthylgermyl-1 hexadiyne-1.3 par l'action du bromure de triéthylgermanium sur le magnésien de l'hexadiyne-1.3 (⁵).

Les constantes physiques des nouveaux alcoylgermanes acétyléniques sont consignées dans le tableau ci-dessous :

				Analyse.					
				C %.		H %.		Ge %.	
	É (°C).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
I.........	95/0,2	1,4723	0,9582	66,07	66,10	10,44	10,35	23,49	23,2
II.........	111/11	1,4815	1,0295	60,33	60,02	9,28	9,29	30,39	30,3
III........	97/23	1,4792	1,0068	58,75	58,71	8,96	8,82	32,28	32,0
IV........	94/3	1,4825	1,1172	50,31	50,40	8,45	8,39	33,79	33,5
V.........	106/1	1,4722	1,0355	56,10	56,80	9,42	9,41	28,26	28,0
VI........	118/5	1,5116	1,0320	60,84	60,87	8,51	8,52	30,65	30,7

(I) $(n\text{-}C_4H_9)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$
(II) $(C_2H_5)_3Ge{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$
(III) $(C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}C(CH_3){=}CH_2$
(IV) $(C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$
(V) $(C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}CHOH{-}C_3H_7$
(VI) $(C_2H_5)_3Ge{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(¹) P. MAZEROLLES, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 856.
(²) J. C. HAMLET, H. B. HENBEST et E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2652.
(³) L. L. SHCHUKOVSKAIA et A. D. PETROV, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, n° 8, 1958, p. 983.
(⁴) H. NORMAND et TH. CUVIGNY *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1447.
(⁵) J. B. ARMITAGE, E. R. H. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1993.

(*Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la déshydrogénation par les radicaux libres de certains terpènes azulénogènes.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Morizur** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs ont utilisé le radical libre produit à partir du disulfure de phényle comme agent déshydrogénant de certains sesquiterpènes azulénogènes; en particulier de l'aromadendrène, du guaïol, de l'α-gurjunène, de l'essence de copahu d'Afrique et de la portion sesquiterpénique du géranium Bourbon.

A. Schönberg [1] a prouvé l'existence des radicaux libres possédant un soufre monovalent. On peut les considérer comme le résultat d'une dissociation thermique du disulfure de phényle ainsi que l'indique la réaction



$$C_6H_5-S-S-C_6H_5 \rightarrow 2\,C_6H_5.S^{\bullet}.$$

En présence d'un donneur d'hydrogène le radical libre se réduit en thiophénol. Le donneur est alors déshydrogéné. En appliquant ce principe, M. Nakazaki [2], [3] a réussi avec succès la déshydrogénation de plusieurs composés organiques.

Nous avons appliqué cette méthode au cas particulier de la déshydrogénation de certains terpènes azulénogènes.

La préparation du disulfure de phényle n'offre aucune difficulté particulière. Nous avons adopté la méthode décrite par Wuyts et Cosyns [4], le soufre en fleur est directement introduit dans le bromure de phénylmagnésium. Puis on procède à une hydrolyse dans l'eau glacée, suivie d'une extraction à l'éther. Le disulfure de phényle est séparé par distillation; les rendements sont satisfaisants.

Déshydrogénation de l'aromadendrène en S-guaïazulène. — L'aromadendrène a été isolé par distillations fractionnées successives des portions riches en carbure de l'huile essentielle d'*Eucalyptus globulus.*

Le mélange en proportions équimoléculaires de disulfure de phényle et du carbure sesquiterpénique est chauffé au reflux, pendant 8 h à une température voisine de 250° C. On observe une coloration bleue, qui devient de plus en plus foncée au fur et à mesure de la production d'azulène. Le disulfure de phényle non utilisé dans la réaction est éliminé par essorage. On sépare par distillation sous pression réduite l'azulène qui est ensuite purifié par distillations fractionnées sous vide. Le rendement en S-guaïazulène est de l'ordre de 60 %.

Déshydrogénation du guaïol en S-guaïazulène. — Le guaïol a été isolé par distillations fractionnées de l'huile essentielle de bois de guaïac.

Le mélange équimoléculaire de disulfure de phényle et de guaïol est soumis au même traitement que précédemment. Le rendement en S-guaïazulène est de l'ordre de 60 %.

Déshydrogénation de l'α-gurjunène. — L'α-gurjunène a été isolé par distillations fractionnées de l'huile essentielle de gurjun en suivant la méthode de Pfau et Plättner (5).

Le mélange équimoléculaire de l'α-gurjunène et de disulfure de phényle est soumis au même traitement que précédemment. Le rendement en S-guaïazulène est de l'ordre de 60 %.

Déshydrogénation du copaène. — Nous avons utilisé les fractions de tête de l'huile essentielle de copahu d'Afrique. Cette huile essentielle ne renferme que de très petites quantités de copaène. Il nous a été impossible de séparer ce carbure terpénique à l'état pur. Mais ces fractions soumises à la déshydrogénation par le disulfure de phényle donnent une coloration bleue qui est due aux traces de copaène présentes dans l'huile essentielle de copahu d'Afrique.

Déshydrogénation de certaines portions sesquiterpéniques de l'essence de géranium Bourbon. — La fraction sesquiterpénique de l'huile essentielle de géranium Bourbon ($É_4$ 100° C) est soumise à la déshydrogénation par cette méthode. Le rendement en S-guaïazulène calculé à partir de la quantité de disulfure de phényle utilisé est de l'ordre de 20 %.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) A. Schönberg, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 889.

(2) M. Nakazaki, *J. Inst. Polytech.*, Osaka City University, série C 2, n° 1, 1951, p. 19-22.

(3) M. Nakazaki, *J. Chem. Soc. Japan*, n° 74, 1953, p. 403; *C. A.*, 1954, 12017 et 13653.

(4) Wuyts et Cosyns, *Bull. Soc. Chim.*, 29, 1903, p. 689.

(5) Pfau et Plättner, *Helv. Chim. Acta*, 19, 1936, p. 858.

(École Nationale supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de l'hydroxyhydroquinone avec l'ammoniaque.* Note (*) de M. **Robert Lantz**, présentée par M. Marcel Delépine.

En solution aqueuse ammoniacale, à la température ordinaire, l'hydroxyle en position 1 du trihydroxy-1.2.4 benzène est rapidement remplacé par un amino. La réaction est beaucoup plus rapide que celle analogue, effectuée sur la phloroglucine. Dans les mêmes conditions, les dihydroxybenzènes et le trihydroxy-1.2.3 benzène ne réagissent pas. On peut expliquer la nouvelle réaction par l'existence d'une forme réactive hydroxydicétonique, probablement ionisée, du trihydroxybenzène.

Le remplacement de l'hydroxyle d'un phénol sous l'action de l'ammoniaque n'est réalisable, le plus souvent, qu'à haute température en présence d'un catalyseur ([1]). Il est cependant connu depuis longtemps ([1]), ([2]) que le trihydroxy-1.3.5 benzène, la phloroglucine, réagit à la température ordinaire avec une solution ammoniacale aqueuse très concentrée pour donner le trihydroxy-3.5 aminobenzène, la phloramine. Le comportement spécial de ce triphénol est généralement attribué à la structure tricétonique qu'il peut prendre, par suite de la présence de ses trois hydroxyles en méta les uns des autres ([1]). La présence de deux de ces substituants, seulement, en mêmes positions relatives est très loin de donner à la résorcine une réactivité comparable.

Nous avons constaté, au contraire, que le trihydroxy-1.2.4 benzène (hydroxyhydroquinone) qui contient aussi seulement deux hydroxyles en méta, réagit à froid très facilement avec une solution aqueuse ammoniacale diluée.

Une solution contenant 12,5 g de ce trihydroxybenzène, 7 g de gaz ammoniac et la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un volume de 500 ml est conservée à l'abri de l'air pendant 24 h à 20°. Après l'avoir acidulée avec de l'acide chlorhydrique 10 N, on la distille sous pression réduite d'azote, jusqu'à siccité; on épuise le résidu avec de l'alcool anhydre et l'on évapore celui-ci, également sous pression réduite d'azote. Le nouveau résidu est constitué par du chlorhydrate d'amino-4 résorcine (dihydroxy-2.4 amino-1 benzène) qu'on recristallise dans de l'acide chlorhydrique à 22° Bé.

On identifie ce corps en déterminant sa composition élémentaire et en l'acétylant au moyen d'anhydride acétique, soit sans autre solvant, à 80° en présence d'acétate de sodium sec ([3]), soit en milieu aqueux à froid, en ajoutant du bicarbonate de sodium de façon à terminer l'opération au pH 7 et en extrayant le produit formé par du chloroforme. On obtient dans les deux cas un dérivé triacétylé; celui obtenu par la deuxième méthode, recristallisé dans l'eau, fond à 113°,5 et celui obtenu par la première, recristallisé dans un mélange de benzène et d'heptane normal à 113,5-114°;

le dérivé triacétylé préparé comme ce dernier mais avec un chlorhydrate d'aminorésorcine de comparaison, obtenu par réduction de la nitroso-4 résorcine ([4]) et recristallisé également dans un mélange benzène-heptane, fond à 114°,5 et le mélange des deux corps à 114-114°,5. Par ailleurs, le chlorhydrate obtenu dans la nouvelle réaction, traité par le chlorure de benzoyle, donne le benzoxy-6 phényl-2 benzoxazole qu'on caractérise par sa composition élémentaire et par son point de fusion de 118° ([4]), après l'avoir cristallisé dans un mélange de benzène et d'heptane.

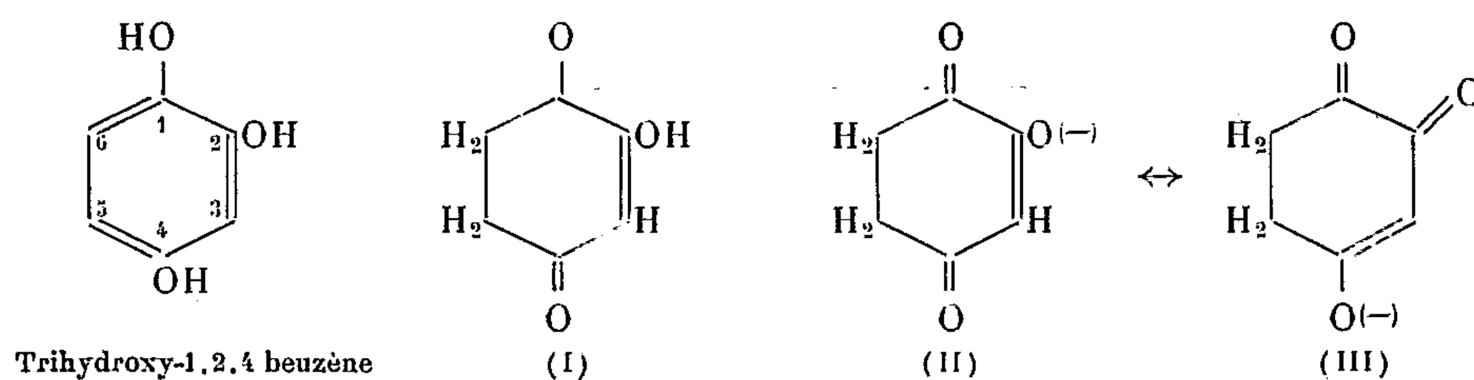
La pureté du chlorhydrate cristallisé est établie par chromatographie sur papier effectuée en même temps que celle du chlorhydrate d'amino-résorcine de comparaison, en utilisant comme éluant un mélange benzène, méthanol-alcool isoamylique, acide chlorhydrique 2 N (35, 35, 17,5, 12,5 en poids) et comme révélateur une solution diluée de carbonate de sodium ou une solution de diméthylamino-4 benzaldéhyde dans l'alcool chlorhydrique (réactif d'Ehrlich).

Le trihydroxy-1.2.4 benzène se comporte donc avec l'ammoniaque aqueuse de façon analogue au trihydroxy-1.3.5 benzène car il échange également un de ses hydroxyles contre un groupe amino. Sa transformation est cependant beaucoup plus rapide que celle de son isomère. On le constate sur des solutions ammoniacales identiques des deux corps qu'on acidule après les avoir conservées et qu'on examine ensuite par chromatographie sur papier, en opérant comme il a été indiqué plus haut. Après 1 h de réaction à 20°, le premier a complètement disparu alors que le second est à peine transformé et persiste en petite quantité après huit semaines à 37°.

Les expériences précédentes montrent que l'hydroxyle réactif du trihydroxy-1.2.4 benzène est celui occupant la position 1. Sa réactivité est due à la présence de deux autres groupes identiques, l'un en ortho et l'autre en para. Elle est en effet supprimée si l'une de ces positions n'en comporte pas, même s'il s'en trouve un ailleurs. Dans les conditions de nos expériences, en présence d'ammoniaque, la pyrocatéchine, l'hydroquinone, le pyrogallol ne réagissent pas et les hydroxyles 2 et 4 du trihydroxy-1.2.4 benzènes ne sont pas remplacés; on peut remarquer que ces derniers hydroxyles se trouvent en méta l'un de l'autre, comme ceux de la résorcine, et se comportent comme eux. Les faits précédents ont été établis en examinant par chromatographie sur papier, les solutions des di- et des triphénols après les avoir conservées jusqu'à huit semaines à 37°.

On peut expliquer la réactivité de l'hydroxy hydroquinone comme celle de la phloroglucine, par l'existence d'une forme réactive dans laquelle l'hydroxyle substituable aurait été transformé en oxygène cétonique. Certains faits expérimentaux, sur lesquels nous reviendrons, conduisent à penser que cette forme réactive pourrait être constituée par l'isomère représenté par la formule hydroxycétonique (I) ou mieux par le cation

qui en dérive par perte du proton hydroxylique qui serait stabilisé par l'existence de la mésomérie (II) ↔ (III) :



(*) Séance du 31 octobre 1960.

([1]) *Voir*, en particulier, HOUBEN WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, 11, n° 1, p. 117 et 160.

([2]) HLASIWETZ, *Ann. Chem.*, 119, 1861, p. 202.

([3]) VOROTSCHOF et GORKOV, *J. Gen. Chem.*, 2, 1932, p. 421-432, d'après *Chem. Abstr.*, 27, 1933, p. 969.

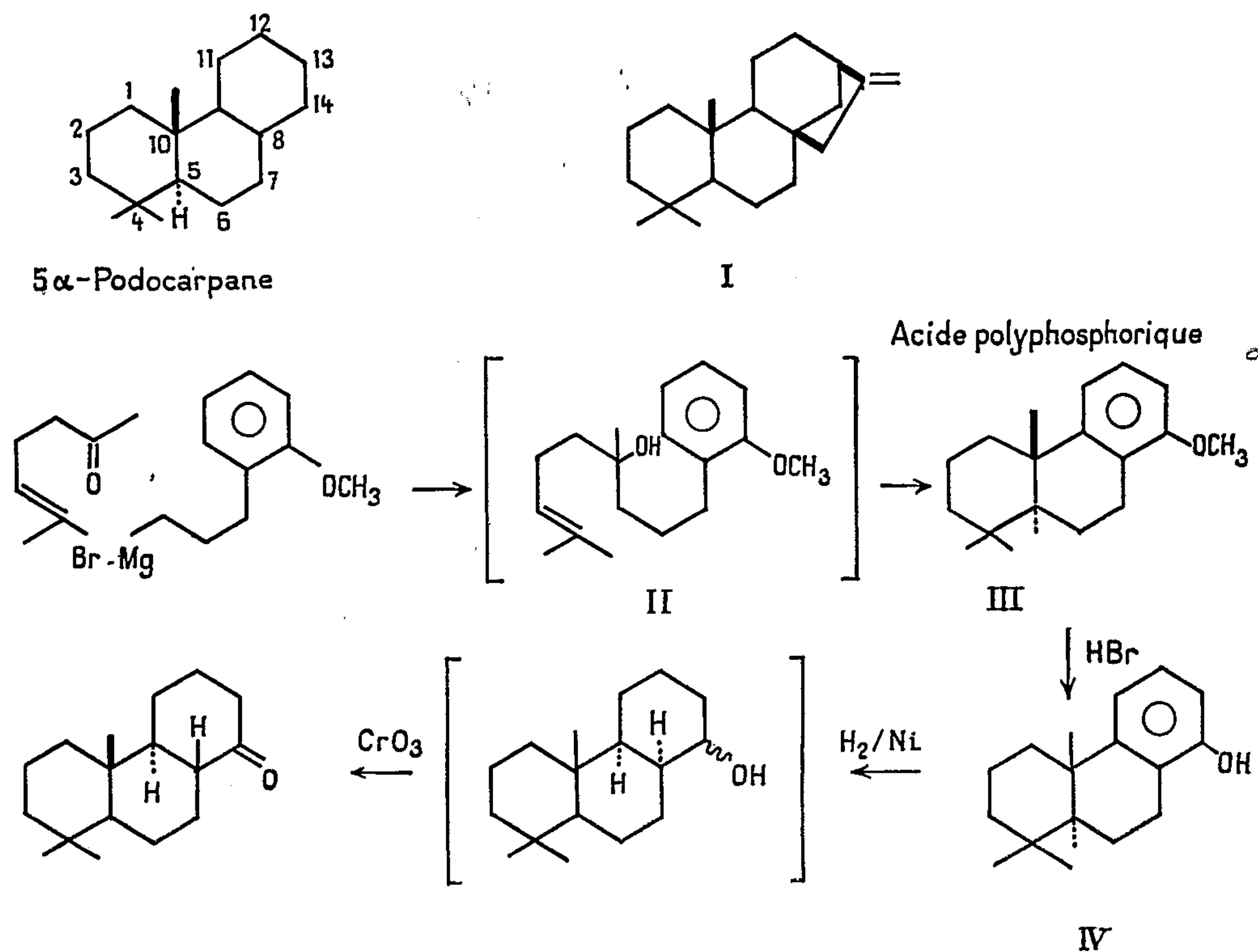
([4]) HEINRICH, *Ber. Chem. Ges.*, 35, 1902, p. 4193.

(*Laboratoires*, 13, *rue Gabriel Péri*, *La Courneuve*, *Seine*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la* (±)-5α-*podocarpanone*-14. Note (*) de MM. **Jacques Delobelle** et **Marcel Fetizon**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La cyclisation acidocatalysée du *o*-méthoxyphényl-1 diméthyl-4.8 nonène-7 ol-4 (II) conduit au (±)-méthoxy-14 podocarpatriène-5α (III) ultérieurement converti en (±)-5α podocarpanone-14.

Récemment, R. B. Turner [1] a préparé la (±)-podocarpanone-14 en vue de la synthèse du phyllocladène (I). Ayant entrepris la même synthèse d'une manière différente, nous indiquons ici les résultats acquis dès maintenant. Le magnésien du bromo-3-*o*-méthoxyphényl-1 propane, préparé à partir de 90 g de bromure dans l'éther anhydre, est condensé avec 50 g de méthylhepténone. On obtient après traitement habituel 111 g d'alcool qu'on ne cherche pas à purifier.



15 g de cet alcool brut (II), traités par 150 g d'acide polyphosphorique pendant 2 h 30 mn au bain-marie ont donné après distillation, 7,6 g de carbure $É_{0,2}$ 152-155°.

Par dissolution dans le pentane et refroidissement à — 60°, on obtient 2,5 g d'un produit cristallisé F 100-110° qui, après deux cristallisations de l'éthanol, donnent le méthoxy-14-5 α-podocarpatriène pur (III).

F 115-116°, λ_m^{EtOH} : 209 mμ (log ε 3,92); 219 mμ (log ε 3,84); 271 mμ (log ε 3,09); 278 mμ (log ε 3,09).

Analyse : $C_{18}H_{26}O$, calculé %, C 83,66; H 10,14; trouvé %, C 83,50; H 10,30.

1 g de cette substance, dans 16 ml d'acide acétique est traité par 4 ml d'acide bromhydrique à 48 % à reflux pendant 14 h sous azote. On chasse la majeure partie des solvants sous vide, puis on chauffe de nouveau pendant 5 h avec 16 ml d'acide acétique et 2 ml d'acide bromhydrique. On obtient 650 mg de phénol, *insoluble dans la soude*. Après chromatographie sur alumine et trois cristallisations dans l'hexane, le phénol pur (IV) fond à 147-147°,5. λ_m^{EtOH} 274 mμ (log ε 3,17); 281 mμ (3,17). Coloration verte au chlorure ferrique.

Analyse : $C_{17}H_{24}O$, calculé %, 83,55; H 9,90; trouvé %, C 83,48; H 10,11.

L'hydrogénation catalytique de 3,6 g de phénol dans 50 ml d'éthanol en présence de deux gouttes de soude 12 N et de nickel Raney W 4 fraîchement préparé à une pression initiale de 100 atm et une température de 170° pendant 3 h, donne 3,54 g d'une gomme contenant encore un peu de phénol. On oxyde directement cette substance par l'acide chromique dans l'acide acétique. La gomme noirâtre ainsi obtenue, chromatographiée sur alumine (activité II) donne 950 mg de cétone cristallisée F 65-70°. Après une recristallisation de l'éther de pétrole à — 40°, puis du méthanol, on obtient la cétone pure F 71,5-72°,5, ν (CO) : 1704 cm^{-1} (nujol). 2.4-DNP. Aiguilles jaunes (chloroforme/méthanol) F 214-215°. $\lambda_m^{CHCl_3}$ 371,5 mμ (log ε 4,32).

Les rendements indiqués sont très probablement susceptibles d'amélioration. L'identité du phénol et de son éther méthylique avec des échantillons authentiques a été établie par la comparaison des spectres infrarouges et l'épreuve du point de fusion de mélange : R. B. Turner a effectué lui-même cette identification.

(*) Séance du 17 octobre 1960.

(1) R. B. TURNER et P. E. SHAW, *Tetrahedron Letters*, 18, 1960, p. 24.

(*Laboratoire de Chimie organique, École Polytechnique, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Sur les subdivisions du terrain houiller du Nord de la France.* Note (*) de M. **Alexis Bouroz**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'état actuel de la connaissance des séries stratigraphiques houillères dans le Nord de la France permet de fixer, d'une façon précise, les limites des différents faisceaux. Les niveaux-limites, soit paléontologiques (goniatites), soit de faciès (niveaux marins), soit pétrographiques (tonstein), connus dans l'ensemble du bassin houiller, permettent des corrélations à grande distance en même temps que la réalisation d'études tectoniques et d'une cartographie très précises.

L'établissement de subdivisions dans un ensemble à faciès continental presque exclusif a toujours constitué un problème difficile, surtout lorsqu'on veut étendre ces subdivisions à une aire paléogéographique importante. La répartition verticale de la flore et de la faune continentales ne permet pas de définir des limites précises utilisables à grande distance pour des faisceaux de veines de houille généralement peu épais. P. Bertrand l'indiquait déjà en 1914 à propos de la subdivision de houiller en assises : « Pour ces motifs, il nous paraît très regrettable d'employer des notations littérales pour désigner des zones végétales, dont les limites sont destinées à demeurer toujours plus ou moins flottantes et indécises » (1). De même, M. F. Stockmans a pu écrire en 1958 : « Les successions de flore ne permettent pas une coupure rigoureuse en assises caractérisées » (2). Aussi, dès 1927, le premier Congrès de Stratigraphie Carbonifère de Heerlen laissait le champ libre en ce qui concernait le Westphalien : « Il va sans dire que la subdivision des Assises A, B et C sera faite dans les diverses régions pour autant que de besoin et en harmonie avec les circonstances locales » (3). Ce sont donc ces « circonstances locales » que nous nous proposons de préciser en les insérant dans les limites des étages et des assises telles qu'elles ont été définies au premier Congrès de Heerlen pour le Nord-Ouest de l'Europe (4). Pour la subdivision en faisceaux, nous garderons les appellations définies antérieurement, soit par l'École géologique Lilloise (pour le Namurien et les Westphaliens A et B) (5), (6), soit par les exploitants miniers (et reprises d'abord par P. Bertrand pour le Westphalien C) (7), en en restreignant parfois l'extension verticale; nous en intercalerons d'autres là où cela nous a paru nécessaire; l'ensemble de nos subdivisions apparaît dans le tableau ci-après.

Il faut remarquer que nous avons volontairement différencié le sommet du Namurien du sommet de l'assise de Flines : l'horizon à *G. subcrenatum* n'a encore jamais été trouvé en France (on ne peut que fixer sa position probable), par contre le niveau marin de la Passée de Laure est connu partout dans le bassin et marque la fin de la zone à faciès marins prédominants; c'est donc la seule limite facilement cartographiable. Pour les autres divisions du Namurien, nous avons choisi certains des niveaux

définis par M. J. Chalard ([8]) en laissant dans l'assise de Bruille le faisceau de Saint-Georges (zone des « murs ») presque purement continental, faisant ainsi commencer l'assise de Flines avec une période de transgression marine caractérisée. Pour subdiviser les assises de Vicoigne et de Bruay, nous avons utilisé des niveaux de tonstein, niveaux pétrographiques extrêmement minces dont la simultanéité de dépôt, pour chacun d'eux, sur l'ensemble du bassin, en fait des niveaux-repère de choix ([9]), ([10]), ([11]). Enfin, pour l'assise d'Anzin, il était naturel, dans l'esprit du congrès de Heerlen, de prendre comme limite de subdivision, le niveau marin de

Westphalien C Epaisseur : 690 à 1300m	Assise de Bruay	Faisceau d'Edouard	130 à 260m	
				Poudingue d'Edouard
				Tonstein Ulric
		Faisceau de Dusouich	200 à 250m	
				Tonstein Talence
		Faisceau d'Ernestine	220 à 360m	
				Tonstein Patrice
		Faisceau de Six sillons	220 à 620m	
				Niveau marin de Rimbert
Westphalien B Epaisseur : 250 à 660m	Assise d'Anzin	Faisceau de Pouilleuse	100 à 350m	
				Niveau marin de Wingles
		Faisceau de Meunière	130 à 370m	
				Niveau marin de Poissonnière
Westphalien A Epaisseur : 135 à 450m	Assise de Vicoigne	Faisceau de Chandeleur	90 à 240m	
				Tonstein Graziella
		Faisceau de Modeste	30 à 180m	
				Niveau marin de la Passée de Laure
	Assise de Flines	Faisceau d'Olympe	15 à 90m	
				Niveau à Gastrioceras subcrenatum
Namurien Epaisseur : 65 à 700m		Faisceau de Marie	45 à 340m	
				Base du niveau marin à Hudsonoceras proteum
	Assise de Bruille	Faisceau de St Georges	12 à 220m	
				Base du niveau marin à Homoceras beyrichianum
		Faisceau stérile	6 à 140m	
Dinantien	(Calcaire carbonifère)			Horizon à Glyphioceras spirale

Wingles ([12]). Cette utilisation des niveaux pétrographiques a permis, pour la première fois, de faire des corrélations certaines d'un bout à l'autre du bassin sur plus de 100 km et de montrer que les veines de houille étaient variables en composition, souvent même transgressives et partant, d'une précision illusoire pour la caractérisation d'un faisceau ou d'une limite de faisceau : parallèlement, nous avons pu constater, par les progrès réalisés dans l'étude de la répartition verticale des flores et des faunes, que l'extension de beaucoup d'espèces-guides était plus grande qu'on ne le pensait et que leur mélange aux anciennes limites ne permettait plus de définir celles-ci avec netteté. L'avantage des niveaux pétrographiques minces et étendus est considérable et permet notamment une précision beaucoup plus grande dans les études tectoniques, ainsi que dans la cartographie du bassin. Mais il est bien entendu que, dans notre esprit, cette méthode n'est valable, pour le moment, que dans une aire paléogéographique

réduite comme le bassin houiller du Nord de la France et que les corrélations à longue distance, de bassin à bassin, doivent rester d'abord basées sur la répartition stratigraphique des flores et des faunes; les corrélations pétrographiques ne doivent s'insérer qu'ensuite dans un ensemble préalablement dégrossi par les méthodes habituelles (il est actuellement possible, dans cet ordre d'idées, de faire la corrélation de certains tonstein entre le Nord de la France et la Ruhr).

(*) Séance du 31 octobre 1960.
(1) P. Bertrand, *Ann. Soc. géol. Nord*, 43, 1914, p. 248.
(2) F. Stockmans, 4e *Congrès Intern. de Strat. et Géol. Carb.*, Heerlen, 1958.
(3) *Congrès pour l'av. des état. de strat. carb.*, Heerlen, 1927, Disc. générale, p. XLIII.
(4) *Ibid.*, 1927, Discussion générale, p. XXVII, XXVIII, XXXVIII, XLII, XLIII et XLIV.
(5) C. Barrois et P. Pruvost, *Comptes rendus*, 168, 1919, p. 647.
(6) C. Barrois, P. Bertrand et P. Pruvost, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1285.
(7) P. Bertrand, *loc. cit.*, p. 237.
(8) J. Chalard, *Et. Géol. pour l'Atl. de Top. Sout. H.B.N.P.C.*, Valenciennes, 1960.
(9) A. Bouroz, J. Chalard et P. Dolle, *Ann. Soc. géol. Nord*, 73, 1953, p. 98.
(10) P. Dolle, *Ibid.*, 74, 1954, p. 39.
(11) A. Dalinval et P. Dolle, *Ibid.*, 76, 1956, p. 68.
(12) A. Bouroz, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, no 4, Paris, 1960 (séance du 2 mai).

(*Service géologique des Houillères
du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais.*)

GÉOPHYSIQUE. — *La variation magnétique séculaire interprétée comme un « effet Rowland », accompagné de phénomènes d'induction électromagnétique.* Note (*) de M. **Louis Cagniard**, présentée par M. André Danjon.

On s'explique l'allure générale de la variation séculaire dès qu'on imagine qu'une « double couche » électrique tapisse la surface de séparation du noyau et du manteau. Il faut admettre que la conductibilité électrique, dans l'intercouche, est énorme et que la conductibilité moyenne du manteau est de l'ordre de grandeur de celle des électrolytes.

Récemment, j'ai prétendu montrer (1) que la variation séculaire n'est pas le phénomène capricieux qu'on se plait à dire. Elle est directement liée aux fluctuations de la rotation terrestre. Pourquoi donc en chercher plus longtemps l'origine dans une convection capricieuse au sein d'un noyau qui devrait être étrangement fluide ? Pourquoi n'en pas revenir, *moyennant des retouches nécessaires*, à la vieille explication par « effet Rowland » ?

Dès qu'on invoque cet effet, on doit reconnaître qu'on imagine mal, *a priori*, le mécanisme qui serait capable de séparer, dans l'intérieur du Globe, des charges statiques dont l'ordre de grandeur confond l'imagination. Mais, en vérité, espère-t-on découvrir la clef des grandes énigmes du Globe sans avoir à le considérer autrement que comme un gros caillou quasiment inerte ?

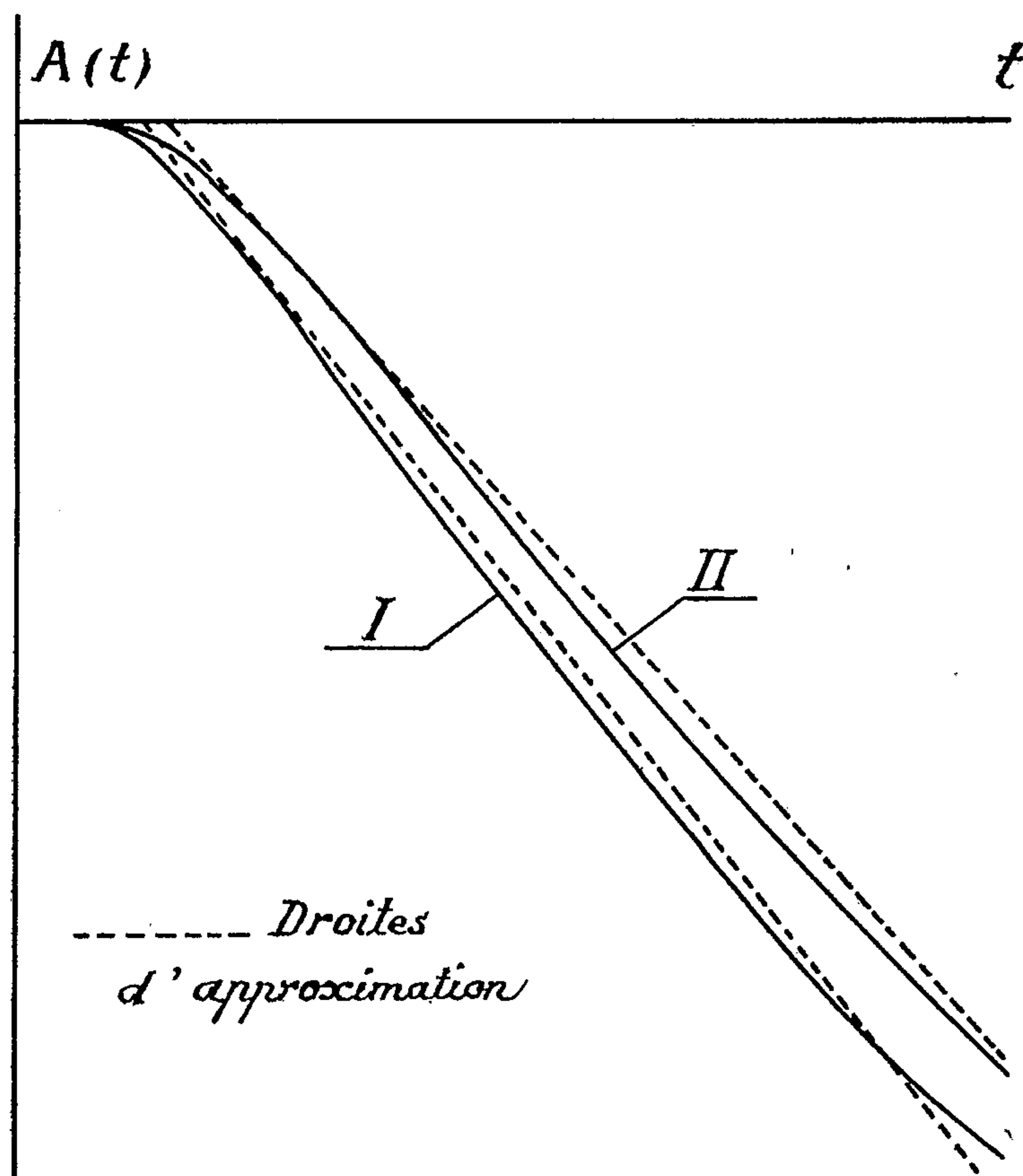
En fait, le champ terrestre n'a jamais pu être expliqué convenablement par l'effet Rowland, car le champ n'est pas expliqué tant que sa variation séculaire ne l'est pas. L'effet Rowland engendre un champ proportionnel à la vitesse de rotation, ct ce n'est pas du tout ainsi que les choses se passent. D'autre part, si d'infimes fluctuations relatives de la rotation suffisent à faire varier le champ de quelques centaines de γ, le champ lui-même ne devrait-il pas se chiffrer en milliers d'oersteds ?

Tout devient explicable, au contraire, dès qu'on admet que certaines parties du Globe sont assez conductrices pour que des courants suffisamment intenses y soient induits quand la vitesse de rotation varie. En régime de rotation uniforme, les charges positives et les charges négatives donnent lieu séparément à des champs Rowland énormes, mais ces champs s'équilibrent presque rigoureusement à condition de supposer que les charges sont disposées en « double couche ». Cette double couche ne peut d'ailleurs guère être imaginée autrement que marquant la frontière entre manteau et noyau.

Ce mécanisme de compensation cesse en régime variable, à condition d'admettre que l'intercouche soit assez conductrice pour qu'y puissent circuler des courants induits intenses. Une perturbation électromagnétique

prenant naissance au niveau de la couche interne peut alors exiger plusieurs siècles pour se manifester de façon sensible à l'extérieur de la double couche. Durant ces quelques siècles, on n'a donc affaire qu'à la perturbation issue de la couche externe.

A s'en tenir là, une discontinuité de vitesse se traduirait alors immédiatement par une brutale variation du champ. A cause de l'intercouche conductrice, il n'y aurait quand même pas, au départ, de discontinuité du champ mais la dérivée par rapport au temps serait infinie.



Or la réaction du champ terrestre à toute discontinuité de la rotation n'est ni brutale, ni immédiate. Elle est en retard de quelques mois, le plus souvent de quelques années, parfois même, semble-t-il, de plus d'un siècle, suivant les régions du Globe. Pour mettre d'accord théorie et observation, il va falloir encore attribuer au manteau une conductibilité non négligeable, de l'ordre de grandeur moyen de celle des électrolytes.

C'est alors affaire de calcul symbolique et tout revient à connaître le « facteur de transmission » A (t) de la composante M_z du moment associé. La fonction A (t) n'est autre que la variation de M_z provoquée par une discontinuité unitaire de vitesse qui se produirait à l'instant zéro, persisterait ensuite, modifiant ainsi un régime préexistant de rotation uniforme

autour d'un axe Oz supposé *fixe*. Si la vitesse de rotation $\Omega(t)$ est fluctuante, les variations de M_Z s'expriment alors sous la forme

$$(1) \qquad M_Z = \int^{t} A'(t-u)\,\Omega(u)\,du, \qquad A'(t) = \frac{d}{dt}A(t).$$

Dans l'intégrale, la limite inférieure, qu'on pourrait appeler — ∞ si ce n'était choquant, est supposée remonter assez loin dans le passé pour que soient définitivement éteints, à l'instant t, les effets des fluctuations de Ω les plus anciennes (²).

Il importe de souligner maintenant que la relation empirique approximative (¹) de ma Note antérieure équivaut à dire que A (t) s'exprime ainsi

$$(2) \qquad A(t) = \begin{cases} 0 & \text{pour } t \leqq \delta. \\ -\dfrac{\Upsilon}{\Omega_0}(t-\delta) & \text{pour } t \geqq \delta. \end{cases}$$

On peut mener les calculs jusqu'au bout quand on attribue au Globe une symétrie sphérique complète. On se donne l'épaisseur e de la double couche, sa conductibilité σ_2 et ses densités $\pm\Sigma$ (couche négative du côté extérieur). On se donne enfin la conductibilité σ_1 du manteau, supposée uniforme (³). A (t) est alors représentée par la courbe I qui, comme on voit, s'accorde avec les données empiriques *exactement comme il le faut.* L'échelle des abscisses dépend exclusivement de σ_1. Celle des ordonnées dépend en outre des trois autres paramètres, de sorte que l'imagination n'a que trop libre cours pour se faire une idée, serait-elle la plus vague, de leur ordre de grandeur.

Une conductibilité *uniforme* du manteau est fort invraisemblable. Cependant la non-uniformité n'affecte pas l'allure générale du facteur de transmission. A preuve la courbe II qui correspond à un manteau sans conductibilité appréciable, exception faite d'une couche infiniment mince et infiniment conductrice à la base.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(¹) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1142. S'y reporter pour les définitions.

(²) La Mémoire électromagnétique du Globe est très courte. Elle ne dépasse sans doute pas quelques dizaines de milliers d'années. Le souvenir des gigantesques bouleversements passés, relativement récents pourtant, est définitivement effacé. C'est heureux pour la théorie.

(³) Celle du noyau n'intervient absolument pas dans la question.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Contribution à l'étude minéralogique des sédiments argileux. Discussion des résultats obtenus par la méthode des agrégats orientés.* Note (*) de M. **André Rivière** et Mme **Solange Vernhet**, présentée par M. Jean Wyart.

La sensibilité de la méthode des agrégats orientés dépend de la préparation des suspensions à partir desquelles ils sont obtenus. Difficultés relatives à la présence simultanée de kaolinite et de chlorite. Existence possible de minéraux argileux du groupe de la berthiérine dans certains échantillons.

La plupart des vases marines ou lagunaires des régions tempérées de l'hémisphère nord sont caractérisées par une phase argileuse dont les constituants essentiels sont, d'après la plupart des auteurs, l'illite et la kaolinite (ou plus probablement le « minéral des argiles réfractaires »); d'autres minéraux argileux, montmorillonites, chlorites, etc., s'ajoutent parfois aux précédents. Il en est ainsi des vases marines étudiées par mes élèves, C. Duboul-Razavet ([1]), J.-J. Blanc ([2]), S. Vernhet ([3]). Les résultats obtenus ont été mis en cause par W. Nesteroff ([4]) qui ne reconnut pas la présence des minéraux kaoliniques dans les vases marines provenant de différentes régions des côtes méditerranéennes françaises. Les études de cet auteur ont été faites au diffractomètre, par la méthode des « agrégats orientés ». L'absence des raies voisines de 7 et 3,5 Å dans les spectres d'agrégats obtenus à partir des sédiments traités par HCl 2N à l'ébullition pendant 1 h l'induisit à nier la présence de la kaolinite (laquelle résiste à ce traitement). Or les auteurs précédemment cités avaient également utilisé la méthode des agrégats orientés, les radiogrammes étant effectués sur film, le traitement acide, consistant en une ébullition de 10 mn dans l'acide HCl concentré était différent.

Nous nous sommes tout d'abord assurés, par quelques essais portant sur des argiles sédimentaires riches en chlorite, de l'équivalence pratique des deux procédés d'attaque acide. Nous avons d'ailleurs retenu le premier, d'emploi moins désagréable, en portant, par précaution, le temps d'ébullition à 1 h 30 mn. Les agrégats orientés obtenus à partir des échantillons ainsi traités, étudiés au diffractomètre (anode fer ou cobalt), n'ont jamais donné de raie à 14 Å (celle-ci disparaissant lorsqu'elle existait avant traitement), tandis que les réflexions voisines de 7 et 3,5 Å ont persisté pour tous les échantillons étudiés au cours du présent travail. Suivant les conceptions les plus généralement admises, ces faits permettraient de conclure, contrairement aux conclusions de M. W. Nesteroff, à l'existence de la kaolinite. On pourrait objecter le fait que certaines chlorites résistent à l'attaque acide ([5]). Le fait est incontestable pour diverses chlorites d'origine métamorphiques, même finement broyées, mais, dans ce cas, nous avons retrouvé toutes les réflexions basales, y compris celle à 14 Å. Or, après attaque acide,

nous n'avons jamais retrouvé cette raie dans les spectres d'agrégats donnés par les fractions fines (dimensions de particules inférieures à 0,001 mm) des argiles marines ou lagunaires que nous avons étudiées. Compte tenu de ce fait, la persistance des raies voisines de 3,5 et 7 Å, après attaque acide alors que la raie à 14 Å disparaît (si toutefois elle existe avant le traitement acide) semble difficile à expliquer en l'absence de la kaolinite. Nous avons d'ailleurs vérifié, en ce qui concerne les argiles méditerranéennes étudiées, que les écarts réticulaires correspondant aux réflexions voisines de 7 et 3,5 Å ne différaient pratiquement pas des réflexions de la kaolinite (7,14-7,16 Å) alors que les raies correspondantes des chlorites peuvent s'écarter faiblement, mais nettement de ces valeurs. Il semble donc bien qu'on puisse tenir pour quasi certaine la présence de kaolinite (ou du minéral des argiles réfractaires) dans les vases étudiées. Il reste à expliquer que des résultats différents aient pu être obtenus avec des échantillons récoltés dans les mêmes régions et étudiés par des procédés très voisins. Le fait semble tenir à ce que nous utilisons (depuis très longtemps), pour la préparation des agrégats orientés, des suspensions aussi parfaitement défloculées et dispersées que pour les études granulométriques. Débarrassées par décantation des particules de dimensions supérieures à 0,001 mm, elles sont sédimentées puis évaporées lentement. Il est à noter que les agrégats ainsi obtenus donnent des spectres dans lesquels les raies du quartz sont faibles ou inexistantes, montrant ainsi que ce minéral est moins abondant qu'on ne l'indique généralement dans les fractions fines. Les précautions prises favorisent l'orientation des agrégats, favorisant l'apparition de raies qui, autrement, passeraient inaperçues. Le fait que cette méthode nous ait fréquemment permis de déceler la présence de montmorillonite et quelquefois d'hydrobiotite, alors que M. Nesteroff n'a pas signalé les raies correspondantes à ces minéraux est également significatif.

Des observations antérieures inédites nous ayant permis de penser que la proportion de kaolinite devait être faible, malgré l'intensité des raies correspondantes dans nos spectres d'agrégats, nous avons entrepris quelques déterminations quantitatives. En opérant dans de bonnes conditions de similitude granulométrique, nous avons constaté que la proportion de kaolinite susceptible de donner les raies observées avec leurs intensités relatives, ne dépassait pas 3 % de la masse de la fraction fine et pouvait être inférieure à cette valeur. Il n'est pas étonnant qu'après ébullition dans l'acide chlorhydrique qui disloque les particules, des quantités aussi faibles ne puissent être mises en évidence, même par la méthode des agrégats orientés lorsque ceux-ci ne sont pas préparés à partir de suspensions très soigneusement dispersées et défloculées.

La faible proportion des minéraux kaoliniques explique pourquoi ceux-ci ne peuvent être mis en évidence par l'analyse thermique, d'autant plus d'ailleurs que la présence des ions alcalins et alcalino-terreux apportés par les illites tend à faire disparaître les crochets exothermiques [6].

Il y a d'ailleurs lieu de remarquer qu'il existe un minéral magnésifère et ferrifère, la berthiérine (7), dont la structure serait voisine de celles de l'antigorite et de la kaolinite, avec un écart réticulaire (7,10-7,12 Å d'après nos mesures) un peu plus faible que celui de celle-ci. Sur un échantillon dû à l'amabilité de Mlle Caillère, nous avons pu constater que la berthiérine est détruite par ébullition avec HCl 2N comme les chlorites et par chauffage à 530° comme les kaolinites. Il est donc risqué de diagnostiquer systématiquement « chlorite » quand en l'absence des réflexions à 14 et à 4,74 Å, avant aussi bien qu'après chauffage, les raies voisines de 7 et 3,5 Å disparaissent par attaque acide *et* par cuisson. En pareille occurrence, il semble logique de penser à la berthiérine ou tout au moins à un minéral présentant une structure voisine. De tels minéraux qu'il est évidemment difficile de mettre en évidence lorsqu'une vraie chlorite est présente sont peut-être moins rares qu'on ne le pense généralement. Nous avions déjà identifié un minéral de ce genre, il y a quelques années (observation inédite) dans une argile rouge des grands fonds océaniques communiquée par H. Pettersen et dans une argile de la mollasse suisse remise par l'Institut de Céramique. La liqueur résultant de l'attaque de la première était riche en magnésium. Un chercheur helvétique, J.-P. Vernet (7), au cours d'un travail effectué au Laboratoire de Sédimentologie de la Sorbonne avait également retrouvé les mêmes résultats sur plusieurs échantillons provenant également des formations mollassiques de son pays (8).

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) C. Duboul-Razavet, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 35, n° 76, 1956, p. 181.

(2) J.-J. Blanc, *Thèse*, Masson, Paris, 1958, p. 115.

(3) S. Vernhet, *Thèse manuscrite*, Paris, 1955, p. 77.

(4) W. Nesteroff, *Thèse manuscrite*, 1959.

(5) S. Caillère, St. Hénin et L. Turc, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 383, et St. Hénin et S. Caillère, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 684.

(6) J. Lucas, T. Camez et G. Millot, *Bull. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.*, 12, 1959, p. 21.

(7) S. Caillère et St. Hénin, *Bull. Gr. Fr. des Argiles*, nouv. série, 6, 1949, p. 23.

(8) J.-P. Vernet, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1129.

(*Laboratoire de Sédimentologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Mesures de courants au voisinage du fond.* Note (*) de MM. **Vsevolod Romanovsky** et **Jean Le Floch**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Nous avons effectué depuis mars 1959 des mesures systématiques de courant près du fond entre le littoral avoisinant Antibes et la Corse. Des mesures préliminaires à faible profondeur ont permis de mettre au point l'appareillage nécessaire. Nous ne donnerons ici que les résultats des mesures faites au large, par des profondeurs supérieures à 1000 m.

Le « courantomètre » utilisé est un « courantomètre Ekman ». Ce type d'appareil fonctionne de la façon suivante : une hélice entraîne un compte-tours; un messager envoyé le long du câble de suspension du « courantomètre » débloque l'hélice (instant zéro); un second messager envoyé quelques minutes après (en général, 30 mn pour les mesures ici présentées) bloque de nouveau l'hélice. D'après le nombre de tours du moulinet et compte tenu de l'étalonnage, on peut calculer la vitesse du courant. Lorsque l'hélice fait 20 tours, une bille libérée tombe au centre d'une gouttière portée par une aiguille aimantée et aboutit dans un réceptacle comportant des cases numérotées de 0 à 360, ce qui permet de déterminer la direction du courant.

Pour les mesures près du fond que nous présentons ici, l'appareil Ekman était suspendu dans un cadre parallélépipédique de 2,50 m de hauteur et de 1,60 m de largeur à la base. Lorsque ce cadre est posé sur le fond, l'axe de l'hélice se trouve à 0,80 m du fond. Le dispositif de déclenchement des messagers est le suivant : le cadre est descendu à l'aide d'un câble de « nylon »; lorsque l'appareil touche le fond la tension du « nylon » s'annule, ce qui permet, par un système de contre-poids, de libérer le premier messager qui débloque l'hélice de l'appareil Ekman. En surface un flotteur est amarré sur le câble de « nylon », de façon à ce que celui-ci ne fasse aucune traction sur le cadre; le bateau se maintient à proximité du flotteur. Après 30 mn (ou plus, suivant les cas) on remonte l'appareil. A l'instant où celui-ci quitte le fond, un des pieds du cadre coulisse et libère le second messager, bloquant l'hélice.

Les mesures présentées dans le tableau ont été faites au large par des profondeurs atteignant d'une façon générale 2 500 m. Les profondeurs indiquées ne sont qu'approximatives, le câble de « nylon » présentant sous tension une certaine élasticité, ce qui fausse évidemment les indications de la poulie compteuse.

Nous n'avons trouvé pour les vitesses de courant que des valeurs extrêmement faibles qui se situent à la limite de sensibilité de l'appareil Ekman.

Date.	Heure.	Position Latitude.	Position Longitude.	Profondeur (m).	Courant à 80 cm du fond. Vitesse (cm/s).	Courant à 80 cm du fond. Direction (°).
27 avril 1959...	18h00m-18h30m	43°05'	7°55'	2 500	6	200
5 juin 1959...	16 30-17 00	43 24	7 47	2 050	3	120
	21 10-21 40	43 11	8 00	2 500	0	-
9 » » ...	10 55-11 25	43 22	7 24	2 200	0	-
24 » » ...	18 50-19 40	43 16	7 36	2 500	2	245
26 » » ...	11 25-12 10	43 14	7 24	2 250	0	-
	16 20-17 10	43 06	7 36	2 500	0	-
	21 20-21 55	43 01	7 44	2 500	0	-
9 juillet » ...	14 00-14 50	43 28	7 31	2 100	3	90
21 » » ...	16 45-17 25	43 26	7 20	1 750	2	110
29 » 1960...	18 20-18 50	42 48	8 22	2 000	4	200
12 sept. » ...	19 05-19 50	43 01	8 01	2 500	0	-
13 » » ...	14 30-15 00	42 40	8 37	1 100	3	260
14 » » ...	15 40-16 15	43 00	8 01	2 500	0	-

Les résultats des mesures montrent que, d'une façon générale, le courant près du fond est presque nul; lorsqu'il est mesurable, il est dirigé à l'opposé du courant de surface, ce qui est en accord avec ce que nous savons de la circulation marine dans la région étudiée. Les valeurs nulles ont été trouvées dans la zone centrale, celle où le fond est sensiblement plat.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

OCÉANOGRAPHIE. — *Bilan thermique et conditions de genèse des inlandsis.* Note (*) de M. **Pierre Bellair**, présentée par M. Jacques Bourcart.

La mer contient la réserve de calories qui permet la fonte de bordure de l'inlandsis antarctique. Un bilan thermique global montre que la réserve thermique marine n'équilibrait pas la réserve frigorifique des inlandsis lors des maximums glaciaires si elle n'était pas supérieure à la réserve actuelle. D'où une hypothèse sur l'origine première des glaciations quaternaires et le mécanisme de leurs variations.

L'approche de l'Antarctique, même lorsque, comme en Terre Adélie, la barrière de glace correspond plus ou moins à une bordure continentale ou semi-continentale (îles en avant d'un continent présumé), suggère irrésistiblement que la fusion bordière des glaces est entièrement due à la mer. C'est très net sur la falaise de glace de la calotte adélienne, sans fusion atmosphérique et qui ne vèle qu'en blocs de petite taille éclatant souvent au contact de l'eau. Ce l'est évidemment des grands icebergs détachés des langues glaciaires : bien que dérivant vers le Nord dans des régions où les températures atmosphériques sont plus favorables à la fonte, $5/7^e$ à $9/10^e$ sont immergés.

Quant au chasse-neige qui emmène chaque année à la mer de l'ordre de 35 à 40 millions de tonnes par kilomètre de côte ([1]), c'est encore l'eau qui absorbe la majeure partie de ses frigories.

Il n'en allait pas de même, au cours du Quaternaire, pour les inlandsis septentrionaux dont la majeure partie se terminait sur le continent; ceci fait qu'on ne pourra jamais, de l'étude de l'Antarctique, inférer avec une totale certitude le fonctionnement évolutif de ces masses glaciaires anciennes.

Le fait que l'inlandsis antarctique arrive à la mer sur la quasi-totalité de son pourtour suggère de comparer la réserve thermique des mers à la réserve frigorifique que représente la glace antarctique.

Lorsque Goldschmidt estimait, il y a plus d'un quart de siècle, que chaque centimètre carré de la surface terrestre disposait de 273 l d'eau dont 4,5 l de glace, les dimensions massiques de la glace groenlandaise et antarctique étaient sous-estimées. Mais, même avec cette donnée, la glace représentait encore 1,7 % de l'eau des mers. Il faut au moins doubler et il y a donc plus de 3 l de glace pour 100 l d'eau de mer. En raison de la densité plus faible, nous pouvons adopter 3 kg de glace pour 100 kg d'eau et rester ainsi en dessous de la réalité probable. Cette glace est à une température voisine de — 30° C, d'après les observations récentes. Il faut donc, pour fondre 3 kg de glace, 285 kcal $[3 \times (80 + 0,5 \times 30)]$ que devront fournir les 100 kg d'eau. La fusion des glaces polaires provoquerait donc un abaissement de la température des mers de 2°,85.

La température moyenne des mers a été chiffrée à + 3,25° C, mais c'est une approximation probablement trop forte et de toute façon, cela signifie que la réserve thermique que représentent les océans en face des inlandsis actuels est étonnamment faible. Elle serait certainement insuffisante si la proportion glace/eau de mer montait à 7 ou 10 %, ce qui a sans doute été le cas au maximum des glaciations quaternaires ([2]) : à 7 %, l'abaissement serait de 6°,35 et à 10 % de 9°,5. Même en tenant compte de l'abaissement du point de congélation (— 1°,9) de l'eau de mer, on serait loin du compte.

Il n'est donc pas absurde de considérer globalement la glace polaire et surtout la glace antarctique comme le régulateur de la température moyenne des mers, bien qu'il s'agisse d'une considération statique. Le témoin tangible en est la position de la *convergence* antarctique : celle-ci tend à se déplacer vers les latitudes élevées lorsque la réserve thermique augmente, mais la fusion bordière s'accélérant libère des frigories qui tendent à nouveau à l'éloigner du pôle.

Un tel système ne peut s'établir qu'à la condition que l'inlandsis arrive partout à la mer, en débordant nettement le continent sur lequel il a pris naissance; la réserve frigorifique des banquises est, négligeable (à la fois par son faible volume et sa température moins basse) comme l'est celle d'un inlandsis type groenlandais dont la majeure partie du front reste continentale et fournit aux mers surtout de l'eau.

Pour qu'un inlandsis soit dans cette position, il faut que le continent qu'il recouvre soit sensiblement centré sur le pôle et de taille adéquate (sans doute en dedans du cercle polaire) : les deux ouvertures du « diabolo » antarctique (mers de Weddell et de Ross), seules zones où, malgré les plateformes de glace, la mer libre peut dépasser vers le pôle le soixante douzième parallèle, sont la preuve de cette nécessité du continent pour accroître vers les basses latitudes la taille de l'inslandsis.

C'est seulement lorsque la répartition des terres et des mers donne cette possibilité que peut s'installer sur un pôle une calotte importante à interaction marine : lorsqu'elle a grandi au point de déborder le continent originel et de contrôler ou d'épuiser la réserve thermique des mers, l'évolution d'un ou plusieurs inlandsis vers l'autre pôle accroît le déséquilibre, bien que cette évolution dépende en majeure partie des conditions atmosphériques et non pas marines, au moins apparemment. On conçoit qu'un tel système soit particulièrement instable et permette des alternances de glaciations et de périodes « chaudes » au gré des variations de précipitations engendrées par la modification de répartition des aires anticycloniques, au gré aussi de variations, même minimes, d'activité solaire, ou même de légères variations de répartition des transports de chaleur à la surface du géoïde se répercutant sur la réserve thermique des mers.

Cette notion permet d'expliquer l'absence de glaciations durant de longues périodes : aucun continent n'était convenablement centré sur l'un des pôles et le phénomène ne se déclenchait pas; l'équilibre thermique du globe était réalisé avec des mers à température mieux répartie, à tranche superficielle d'eau chaude peut-être plus épaisse et plus étendue et les banquises polaires d'hiver étaient dès lors aisément fondues en été.

La présence de deux continents simultanément centrés sur les deux pôles amènerait deux glaciations généralisées extrêmement importantes, à fusion marine après la période d'établissement, comme le Quaternaire n'en a pas connu.

En résumé, dans une telle théorie, les glaciations quaternaires septentrionales auraient leur cause première au pôle sud par l'installation d'un inlandsis représentant une réserve de frigories voisine de la réserve thermique des mers, enfonçant le continent par jeu isostatique et vélant intégralement à la mer.

Tout cela ne préjuge pas des variations d'ordre climatique qui interfèrent largement sur ce schéma simplifié : établissement de zones de faibles précipitations, autocalyse d'altitude, non plus que du simple fait que l'augmentation de taille de la calotte accroît la surface de contact avec les eaux marines, surtout lorsque les plate-formes de glace dépassent le bord du plateau continental, et limite donc son accroissement. On ne discute pas non plus la question de l'importance de la réserve thermique des mers avant les glaciations en fonction de sa valeur actuelle et si, comme on peut le soupçonner, les glaciations quaternaires ont épuisé une réserve accumulée durant une période antérieure extrêmement longue.

Notons enfin combien, dans une pareille éventualité, sont aléatoires la recherche de glaciations quaternaires successives en Antarctique (ce seraient plutôt de simples variations bordières), et plus encore la démonstration de leur synchronisme éventuel avec celles de l'hémisphère nord.

(1) F. LOEWE, *Études de glaciologie en Terre Adélie*, Hermann, Paris, 158 pages.
(2) A. CAILLEUX, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 4, 1954, p. 243-255.

(*Laboratoire de Géologie du S. P. C. N., Faculté des Sciences, 1, rue Guy de la Brosse, Paris, 5e.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Affleurement sous-marin de vases pliocènes dans la baie des Anges (Nice).* Note (*) de M. **Maurice Gennesseaux** et Mme **Yolande Le Calvez**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Au cours de l'été 1960, deux carottages (C 119) tentés sur l'interfluve séparant le canyon du Var de celui du Paillon (*voir* carte), n'avaient rapporté que quelques centimètres de vase très dure. Nous avions dit, dans une précédente Note ([1]), que la présence de Foraminifères remaniés du Pliocène nous avait fait admettre la proximité, en profondeur, des argiles bleues de cet âge.

Nous avons effectué depuis plusieurs dragages dans cette région, dont les deux principaux sont :

626 : dans le lit du canyon du Var. Profondeur : 1100 m.

627 : en remontant le flanc gauche du canyon du Var. Profondeur : 900 à 800 m.

Le dragage 626 a rapporté quelques galets calcaires et un galet de vase compacte.

Le dragage 627 nous a donné de la vase molle de paroi contenant de nombreux galets de vase, une argile gris-bleu extrêmement dure où la drague s'est ancrée, et quelques galets calcaires.

La détermination des Foraminifères a été faite sur trois échantillons :

627 (*Vase bleue compacte*) : Foraminifères très abondants; les formes pélagiques sont réparties en un petit nombre d'espèces extrêmement riches en individus. Citons par exemple :

Globigerina bulloides et *G. inflata*,
Globigerinoides conglobatus et *G. sacculifer*,
Sphæroidinella dehiscens,
Orbulina universa et *O. bilobata*,
Globorotalia menardii et *G. hirsuta*;

les formes benthiques comprennent de très nombreuses espèces représentées par un petit nombre d'individus; nous mentionnerons ici :

Lagenodosaria sublineata,
Marginulina hirsuta,
Dimorphina tuberosa,
Siphonodosaria adolphina,
Plectofrondicularia inæqualis et *P. gemina*,
Siphonina tuberculata;

(*Galet de vase prélevé dans la vase molle*) : parmi les formes pélagiques nous citerons :

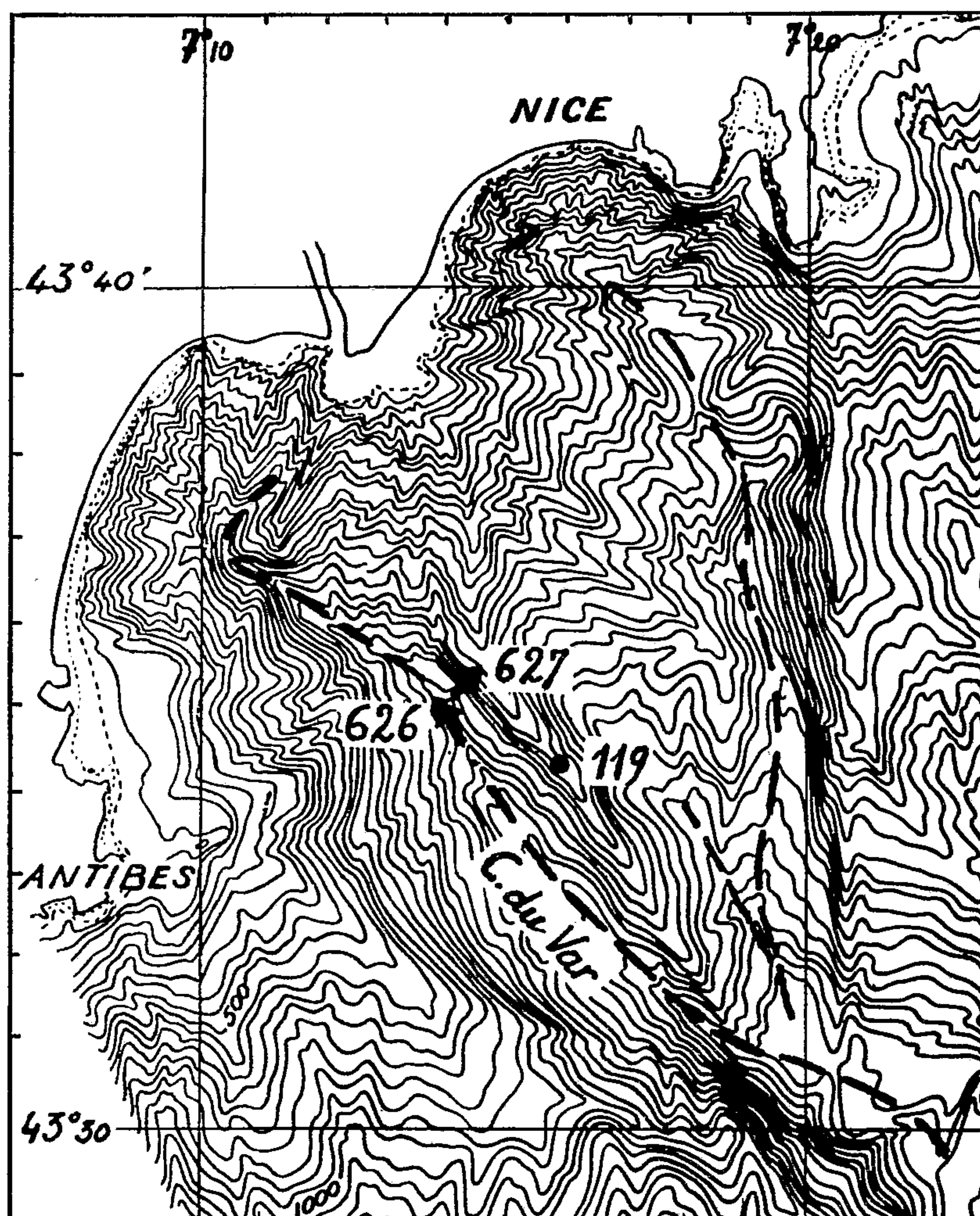
Orbulina universa, *O. bilobata*, *O. suturalis*,
Globigerina bulloides,
Globigerinella æquilateralis;

les formes benthiques sont moins abondamment représentées; mentionnons :

Siphonina tuberculata,
Dimorphina tuberosa,
Siphonodosaria adolphina et *S. hispida*,
Uvigerina rutila et *U. pygmea*.

626 (*Galet de vase*) : les Foraminifères y sont très abondants. Les formes pélagiques, très nombreuses, sont analogues à celles des échantillons précédents. Parmi les formes benthiques nous citerons :

Vaginulina margaritifera,
Plectofrondicularia inæqualis,
Siphonodosaria adolphina,
Siphonina plano-convexa et *S. tuberculata,*
Anomalina helicina.



L'aspect de ces sédiments (dont la fraction > 40 μ est un très fin sablon quartzeux, avec des pélites, mica, un peu de glauconie, de pyrite, et des traces de limonite) et surtout sa faune, décrite ci-dessus, nous permettent d'affirmer son âge pliocène et très probablement plaisancien.

Les dragages nous ont montré que l'épaisseur de vase molle sur le flanc ouest était inférieure à 15 cm. La teneur en eau, supérieure à 100 % du poids sec dans cette couche superficielle, tombe brutalement à moins de 30 % dans la vase ancienne. L'abondance de galets de vase pliocène dans les sédiments d'éboulement actuels indiquerait une érosion récente

des rives. De même, la présence de galets de vase au milieu des galets du lit du Var sous-marin et l'absence de vase molle confirment l'existence de courants marins dans les thalwegs, fait souvent suggéré par M. Bourcart.

Enfin, grâce à ces résultats, nous pouvons admettre que cette arête, qui sépare les deux canyons de la Baie des Anges, est entièrement constituée de cette vase ancienne, dont la résistance à l'érosion a donné cet aspect remarquable de la topographie sous-marine, et témoigne de l'âge post-pliocène du dernier creusement des canyons sous-marins du pays niçois.

De nouveaux dragages permettront de vérifier si d'autres reliefs de la pente continentale de cette région ont une constitution analogue.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) J. BOURCART, M. GENNESSEAUX, E. KLIMEK et Y. LE CALVEZ, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1443.

(Laboratoire de Géologie sous-marine, Sorbonne et Station Océanographique de Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.)

ALGOLOGIE. — *A propos des phénomènes nucléaires de la reproduction chez* Enteromorpha Linza *(L.) J. Ag.* Note (*) de M. **Bernard Comps**, transmise par M. Pierre Dangeard.

L'*Enteromorpha Linza* (L.) J. Ag. est une espèce haplobiontique dont le nombre chromosomique 10 se transmet directement aux zoospores, sans réduction chromatique. La sporogenèse se présente comme une série de mitoses au sein de chaque cellule reproductrice, tandis que celle des Ulvacées à alternance de générations est le siège de la méiose.

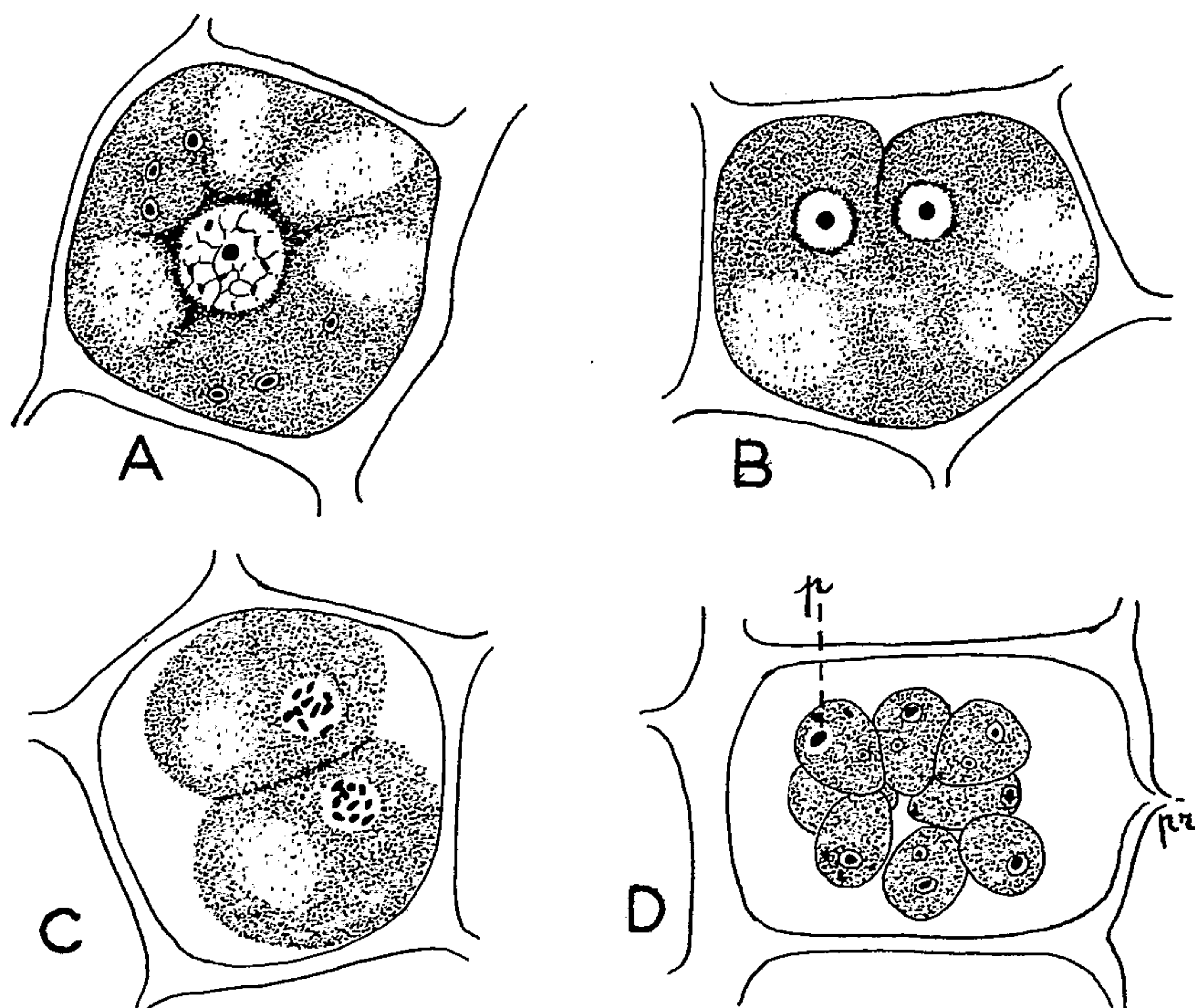
Les recherches cytologiques sur le noyau et la caryocinèse des Ulvacées sont peu nombreuses, limitées à l'étude de quelques espèces typiques. N. Carter, en 1926 ([1]), publiait un Mémoire décrivant la cytologie du cycle de reproduction de deux espèces à alternance de générations : *Ulva lactuca* (L.) et *Monostroma latissimum* (Kütz.) Wittr. Le nombre chromosomique déterminé par cet auteur, $2n = 20$, était identique pour les deux espèces. En 1934, B. Föyn ([3]) reprenait une étude semblable sur *Ulva lactuca* (L.), déterminant un nombre chromosomique $2n = 26$. Enfin, une espèce du genre *Enteromorpha* [*E. compressa* (L.) Grev. var. *lingulata* (J. Ag.) Hauck] a fait l'objet d'une publication de K. R. Ramanathan ([4]). Cet auteur décrit notamment les détails de la méiose et détermine un nombre chromosomique $2n = 20$.

Ces quelques recherches concernent uniquement des espèces à alternance de générations. La présente Note a pour but de décrire les phénomènes nucléaires de la reproduction et de déterminer le nombre chromosomique chez une espèce d'Ulvacées dont le cycle est représenté uniquement par des sporophytes. L'*Enteromorpha Linza* (L.) J. Ag. en est un exemple bien connu.

Une mise au point sur *E. Linza* a été réalisée récemment par P. Dangeard ([2]), donnant une description complète de l'espèce et de son développement. L'*E. Linza* que nous avons récolté à Arcachon (Gironde) présente des cellules relativement grandes (de 10 à 25 μ). Le chromatophore est pourvu d'un ou deux pyrénoïdes très gros (4 à 7 μ de diamètre dans la cellule au repos). Le noyau atteint parfois 3 μ de diamètre et renferme un nucléole arrondi, seule structure observable dans un noyau au repos, *in vivo*.

La sporogenèse se produit essentiellement la nuit, entre 21 et 3 h du matin. Elle se manifeste par un accroissement important de la taille du noyau qui peut atteindre 3 à 4 fois son volume initial (*fig.* A). La prophase de la première division ne présente aucun caractère de méiose. Le réseau chromatique, jusqu'alors invisible, apparaît sous forme de fins filaments enchevêtrés portant de petits amas chromatiques dont l'organisation ultérieure donnera naissance à des chromosomes individualisés. Dès le

début de la prophase le pyrénoïde se décolore progressivement pour disparaître généralement à la métaphase. C'est seulement dans les zoospores qu'on peut, à nouveau, observer de petits pyrénoïdes qui semblent s'être formés *de novo*. Le nucléole disparaît généralement dès que les chromosomes commencent à s'organiser en plaque équatoriale.



A. Prophase de la première division sporogénétique; le pyrénoïde a disparu, remplacé par de petits corpuscules très colorés. B. Formation du premier septum transversal. C. Stade à deux *primordia*; plaques équatoriales montrant chacune 10 chromosomes. D. Stade à huit *primordia*; un pyrénoïde formé *de novo* est apparu dans chacune d'entre elles (× 2 050).

p, pyrénoïde; pr, protubérance et orifice de sortie des zoospores.

Les plaques équatoriales de la métaphase permettent d'observer, en vue polaire, un maximum de 10 chromosomes. D'autre part, l'observation cytologique de jeunes plantules nous a permis d'observer un nombre de chromosomes voisin ou égal à 10. Le nombre exact n'a pu être déterminé, dans ce cas, en raison de la taille extrêmement réduite des éléments chromatiques. Néanmoins, la sporogenèse nous donnant un nombre de chromosomes égal à 10, il est très probable que ce nombre est également celui des cellules somatiques.

L'anaphase ainsi que la télophase ressemblent en tous points aux phases correspondantes d'une mitose ordinaire. Il est parfois possible d'observer un fuseau achromatique. A la fin de la télophase se forme un septum transversal légèrement courbe, débutant du côté où se trouvent les noyaux-

fils et gagnant progressivement vers le côté opposé où se situe le chromatophore (*fig.* B).

La première division, semblable à une mitose ordinaire, conduit à la formation, au sein de chaque cellule reproductrice, de deux *primordia* égaux ou légèrement inégaux.

La sporogenèse se poursuit sans intervalle de repos. Les deux *primordia* formés (*fig.* C) vont subir successivement deux nouvelles mitoses semblables à la première, conduisant à un stade à huit *primordia* (*fig.* D). A ce stade, les *primordia* subissent une maturation les transformant en zoospores libérées au cours de la matinée suivante.

Les phénomènes nucléaires de la sporogenèse chez *E. Linza* se résument donc par une série de mitoses au sein de chaque cellule reproductrice. L'espèce étant haplobiontique, se reproduisant sans intervention de gamètes haploïdes, il était logique de penser que la méiose n'intervenait pas dans le cycle de cette algue. Son étude cytologique le confirme. Nous n'avons, en effet, jamais observé de stades méiotiques, ce qui nous permet de conclure qu'il n'y a pas de réduction chromatique chez cette espèce. Le nombre chromosomique 10 se transmet aux zoospores qui, à leur tour, germent en un nouvel individu ayant le même nombre de chromosomes.

Nous avons repris cette étude pour comparaison chez *Enteromorpha compressa* (L.) Grev., espèce à alternance de générations chez laquelle la sporogenèse est le siège d'une réduction chromatique, conduisant à la formation de zoospores à n chromosomes $= 10$. Ces zoospores germent pour donner des gamétophytes haploïdes.

Il existe donc une différence essentielle entre la cytologie de ces deux espèces : chez *E. Linza* la sporogenèse s'effectue sans méiose, ressemblant beaucoup à la gamétogenèse d'une espèce à alternance de générations comme E. *compressa*. D'autre part, il apparaît de cette comparaison avec *E. compressa* que le nombre chromosomique $= 10$ observé chez *E. Linza* semble correspondre plutôt à un nombre haploïde, bien qu'il s'agisse d'un thalle producteur de zoospores à quatre flagelles bien caractérisées.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) N. CARTER, *Ann. Bot.*, 40, n° 159, juillet 1926, p. 665-689.
(2) P. DANGEARD, *Le Botaniste*, série XLIII, p. 103-117.
(3) B. FÖYN, *Archiv. Protist.*, 88, 1934, p. 154-177.
(4) K. R. RAMANATHAN, *Ann. Bot.*, nouv. série, 3, n° 10, avril 1939, p. 375-398.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur la structure des tissus néoformés et l'apparition d'organes spécialisés chez quatre cultivars de* Populus *et chez* Salix alba, *cultivés* in vitro. Note (*) de MM. **Jean Chardenon** et **Bernard Taris**, présentée par M. Philibert Guinier.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que, pour quatre cultivars de *Populus*, l'activité méristématique se produit à n'importe quelle période de l'année si l'on a soin de placer les explantats dans des conditions favorables. La même observation a été faite pour *Salix alba.*

L'étude anatomique des tissus néoformés (à la suite de l'ensemencement primaire ou des repiquages) montre l'existence d'un parenchyme indifférencié avec seulement quelques îlots, plus ou moins volumineux de cellules dont les parois présentent un réseau d'épaississements lignifiés.

Chez d'autres végétaux ligneux, on observe des éléments analogues (*Ligustrum vulgare* en particulier). Jacquiot les a signalés également pour les genres *Castanea*, *Fagus*, *Betula*, *Tilia*, et Morel pour *Cratægus monogyna.* Camus a montré que, par greffage de bourgeons sur des explantats de méristèmes indifférenciés, on pouvait induire la formation de vaisseaux.

Il peut arriver que, outre ces formations indifférenciées, apparaissent des organes : racines, bourgeons, feuilles, celles-ci le plus souvent anormales d'ailleurs.

Gautheret (1940) observa pour la première fois la formation de bourgeons par le tissu cambial d'*Ulmus campestris*. Jacquiot (1949) fit des constatations analogues sur le même végétal.

Au cours de nos expériences sur *Populus* et sur *Salix* nous avons noté :

1° Racines : Elles apparaissent soit dans l'air, soit dans le milieu de culture. Elles sont beaucoup plus fréquentes chez *Salix alba.* Leur présence n'est constatée que sur les isolements primaires (à de très rares exceptions près), et leur structure est normale.

2° Bourgeons : C'est uniquement sur des ensemencements primaires que nous avons eu l'occasion d'en noter le développement, ce qui est en concordance avec les observations de Gautheret.

3° Feuilles anormales : il s'en est développé dans le cas précis suivant.

Des boutures de *Populus* « robusta » et « L 214 » prélevées en novembre et décembre 1958 ont été immergées pendant 10 mn dans une solution de chlorure de méthoxyéthylmercure à 1 $^0/_{00}$. Elles ont rapidement développé des cals très importants. Ceux-ci ont été excisés : dix jours après cette opération sont apparues des lames foliacées épaissies avec ébauche de nervure principale.

En conclusion la formation d'organes spécialisés paraît dépendre de substances que les tissus néoformés ne possèdent pas et que le milieu de culture défini par ailleurs ne renferme pas. Dans les explantats primaires, volumineux, les substances nécessaires préexistent.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 120.

(*Service de culture et d'études du Peuplier et du Saule,*
de la Direction des Allumettes, Saintines, Oise
et Laboratoire de Botanique de l'Institut national agronomique.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations réversibles apportées au spectre d'absorption d'une suspension de chloroplastes par un traitement alcoolique.* Note (*) de MM. **Jacques Aghion**, **James A. Lippincott** et Mlle **Évelyne Porcile**, présentée par M. Raoul Combes.

La dilution dans l'eau d'une suspension alcoolique de chloroplastes provoque un déplacement réversible du pic d'absorption de 665 à 740 mμ, ainsi qu'une « décoloration » partielle de la chlorophylle.

Les réactions de croissance et de développement des plantes supérieures sont ordinairement contrôlées par un système pigmentaire qui, absorbant de la lumière rouge (environ 665 mμ), se modifie réversiblement en une forme sensible au proche infrarouge (740 mμ).

La découverte, décrite ici, d'une modification chimique ou enzymatique de la chlorophylle entraînant le déplacement de l'un de ses pics d'absorption d'environ 665 à 740 mμ, invite à rechercher les analogies entre cette propriété et celles du pigment responsable de l'effet photomorphogénique des lumières rouges.

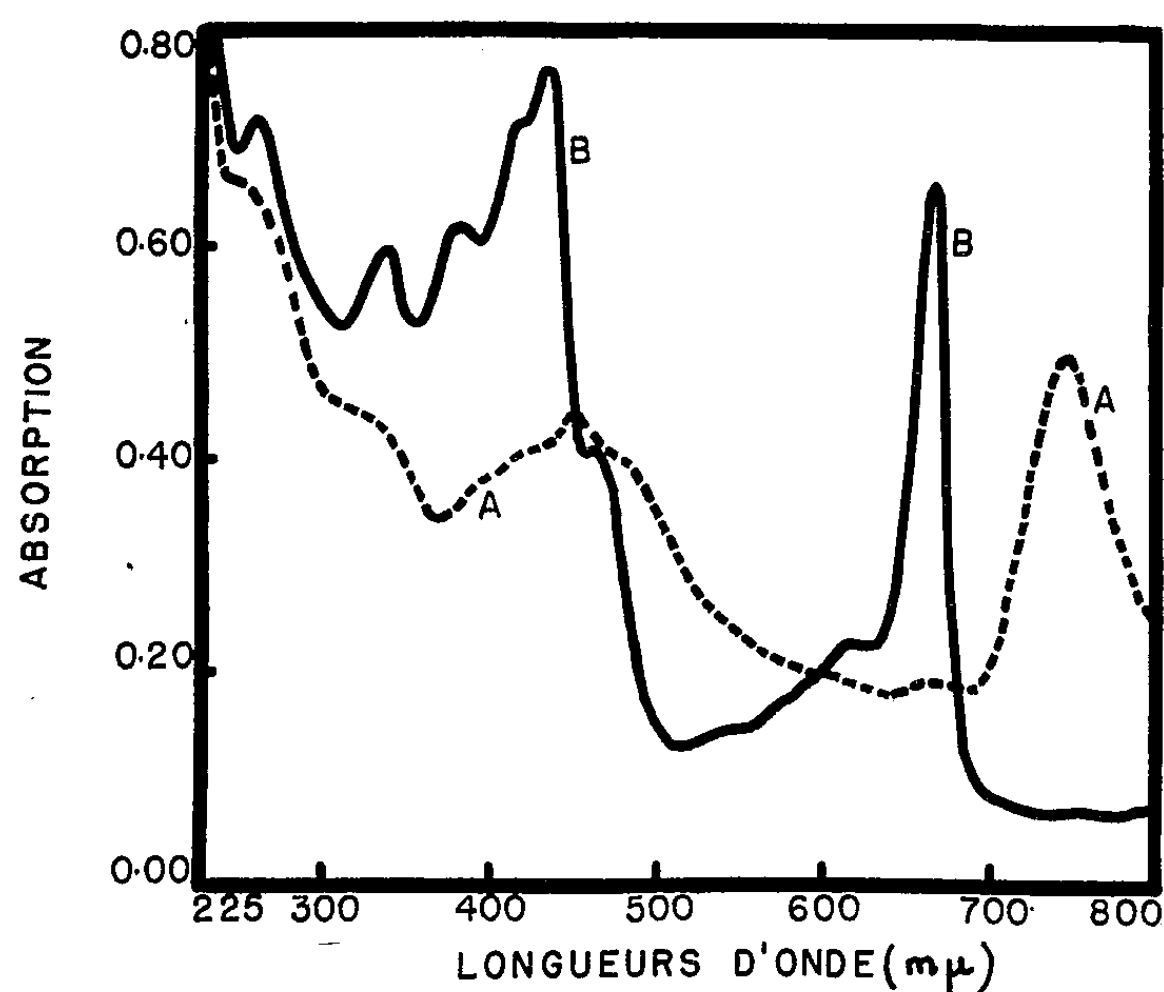


Fig. 1.

Les expériences qui font l'objet de cette Note furent effectuées essentiellement sur *Nicotiana Tabacum* (Wisconsin 38), *Rumex Acetosa* et *Perilla crispa*; les mêmes résultats ont été retrouvés chez une grande variété de plantes allant des Algues monocellulaires aux plantes supérieures, mais non chez les Gymnospermes.

Le traitement qui sera décrit en détails par ailleurs, a principalement consisté à plonger des fragments de feuilles dans du méthanol bouillant, à refroidir et à broyer soigneusement. La figure 1 montre le spectre d'absorption d'un tel broyat dilué dans l'eau (courbe A); ce spectre possède un pic important à 740 mμ, alors que le spectre d'une dilution égale dans le méthanol présente à 665 mμ, le pic normal d'absorption de la chlorophylle *a* (courbe B).

Des expériences de centrifugation et de filtration montrent que cette absorption est due à des particules que l'observation microscopique permet d'identifier à des fragments de chloroplastes.

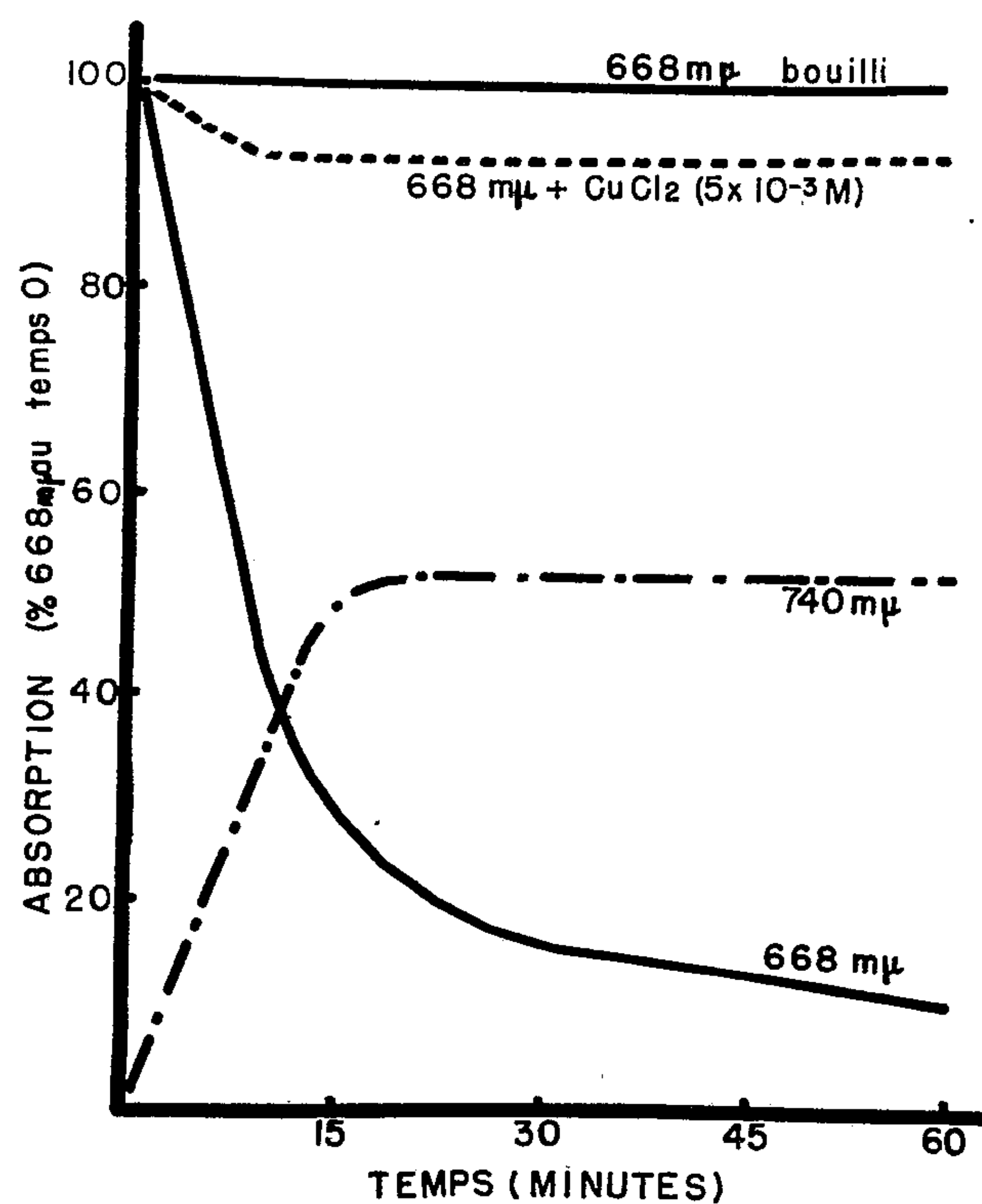


Fig. 2.

Ces résultats, obtenus avec du méthanol, sont valables avec des concentrations convenables d'éthanol, de *n*- et d'isopropanol, de butanol tertiaire et d'acétone; chacun de ces solvants ajouté en excès à une préparation absorbant à 740 mμ est capable de transformer la chlorophylle *a* en sa forme normale (courbe B).

Des précisions nouvelles ont été apportées par des expériences réalisées sur des chloroplastes isolés selon la méthode d'Arnon et coll. ([1]). L'addition à de telles préparations, de méthanol ou d'éthanol aux concentrations respectives de 65 et 52 %, provoque les transformations traduites par la figure 2.

L'absorption à 668 mμ décroît et, simultanément, il apparaît un pic à 740 mμ : en 1 h environ, la réaction semble stabilisée. Une concentration

différente d'alcool ((70 % de méthanol) fait disparaître l'absorption à 668 mμ dans les mêmes délais sans qu'une bande apparaisse en compensation.

Dans tous les cas, si, à la fin de l'expérience, on ajoute un excès d'alcool aux préparations, l'absorption à 660-668 mμ revient intégralement à sa valeur initiale : la même préparation peut alors servir à une nouvelle expérience, à condition de diluer l'alcool jusqu'à la concentration favorable.

Si les suspensions de chloroplastes sont portées à l'ébullition avant l'addition d'alcool, il est impossible de faire se dérouler ces réactions à moins d'ajouter une poudre de chloroplastes décolorés par l'acétone; ceci permet d'envisager qu'il peut s'agir d'une réaction enzymatique.

Des calculs simples montrent que les deux formes de la chlorophylle *a* présentées ici ont le même coefficient d'absorption.

Puisque d'une part, la chlorophylle, qu'elle donne ou non la forme absorbant à 740 mμ, n'est pas dégradée, et que d'autre part, il ne reste en fin d'expérience que 20 % de l'absorption initiale à 668 mμ et, au mieux 50 % de cette absorption transformés en « 740 mμ, » il semble que 30 % au moins de la forme absorbant à 668 mμ se soient modifiés et ne présentent plus d'absorption dans la partie visible du spectre : cet « incolore » pourrait résulter d'une oxydation ou d'une réduction.

Ces expériences mettent en évidence deux formes inhabituelles de la chlorophylle *a*; l'une, incolore, qui semble intermédiaire entre celle qui absorbe à 668 mμ et celle qui absorbe à 740 mμ, et qui est différente de la chlorophylle réduite décrite par Krasnovsky ([2]); l'autre, qui absorbe à 740 mμ présentant ainsi le spectre typique des couches mono- ou bimoléculaires de chlorophylle *a* cristallisée ([3]).

Il est remarquable de considérer que les deux pics d'absorption de la chlorophylle *a* obtenus par des traitements chimiques (alcool) se superposent complètement aux pics réversibles sous l'effet de la lumière du spectre d'action du pigment photomorphogénique.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

([1]) D. I. ARNON, M. D. ALLEN et F. R. WHATLEY, *Biophys. Biochim. Acta*, 20, 1956, p. 449-491.

([2]) A. A. KRASNOVSKY et L. M. KOSSOBUTSKAYA, *Doklady Nauk S. S. S. R.*, 104, 1955, p. 440.

([3]) E. E. JACOBS, A. E. VATTER, A. S. HOLT, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 2246.

(*Laboratoire du Phytotron, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'activité de la nitrate-réductase des organes de* Veronica Anagallis *L. aérienne et immergée.* Note de

Mlle **Marie-Louise Champigny**, présentée par M. Raoul Combes.

Les tiges et les feuilles des plantes immergées, riches en KNO_3, ont une activité nitrate-réductase plus faible que les autres tissus pauvres, en KNO_3, bien que leur faculté de protéogenèse soit très active.

Ainsi que l'ont montré R. Combes et ses collaborateurs [1], les organes de *Veronica Anagallis* L. développés sous l'eau accumulent des quantités considérables de nitrates, contrairement aux organes des plantes aériennes de la même espèce. La forte minéralisation observée semble liée à une structure physicochimique spéciale des tissus qui leur confère des facultés particulières d'absorption et de fixation des nitrates. De plus, l'élaboration des protides est plus active dans les tissus vivant en immersion que dans les tissus des organes aériens. Après un mois de culture, l'augmentation de matière sèche, plus importante chez les plantes d'eau, est liée également à des teneurs plus fortes en protéines et en substances azotées organiques solubles. L'enrichissement en nitrates est donc accompagné d'une protéogénèse active. Il n'est pas dû à la déficience de cette synthèse.

Dans des conditions de culture communes, les nitrates sont accumulés sous forme de KNO_3. Les tissus d'accumulation sont essentiellement ceux des tiges [2].

Le présent travail concerne l'étude comparée de l'activité nitrate-réductase des différents organes des plantes aquatiques et des plantes aériennes.

On peut se demander si la très forte teneur en NO_3^- des tissus aquatiques induit ou réprime, dans les cellules, la formation ou l'activité de la nitrate-réductase.

L'activité de cette enzyme a été étudiée dans les différents organes, feuilles très jeunes, feuilles adultes, feuilles âgées, tiges, racines des plantes d'air et des plantes immergées. Pour ces dernières, les activités des racines adventives, des racines souterraines, de la moelle et de l'écorce des tiges ont été étudiées séparément.

L'activité enzymatique est mesurée selon Evans et Nason [3] par le dosage de NO_2^- formé en 30 mn à 30° C, à partir de KNO_3 en présence d'un broyat de tissus et des cofacteurs qui interviennent dans la réduction de NO_3^- (FAD, Mo, DPNH), en concentrations telles qu'ils ne peuvent être facteurs limitants. De l'hydroxylamine est ajoutée pour inhiber l'action de la nitrite-réductase qui troublerait le dosage. Le pH du mélange est

maintenu à 7 par addition d'un tampon pyrophosphate. Les résultats sont exprimés en microgrammes de NO_2^- rapportés soit à 1 g de substance sèche, soit à 1 mg d'azote protéique.

Activité de la nitrate-réductase dans les organes de Veronica Anagallis *riches ou pauvres en* KNO_3 *et teneur en azote protéique des organes.*

	Activité par milligramme d'azote protéique.		Activité par gramme de substance sèche.		Azote protéique en milligrammes pour 1 g de substance sèche.	
	Plantes d'air.	Plantes d'eau.	Plantes d'air.	Plantes d'eau.	Plantes d'air.	Plantes d'eau.
Feuilles très jeunes	2,52	1,08	75,6	53,33	29,97	49,33
» jeunes	0	1,14	0	53,64	11,46	47,07
» adultes	0	1,04	0	42,58	10,85	41,01
Tiges entières	5,08	2	46,19	15,86	9,1	7,95
Moelle	–	1,7	–	15,58	–	9,20
Écorce	–	2,32	–	30,17	–	13,01
Racines adventives	–	6,49	–	78,8	–	12,15
» souterraines	6,34	4,9	72,8	61,42	11,48	12,53

Pour les plantes d'air, si l'on considère l'activité nitrate-réductase rapportée à 1 mg d'azote protéique, il apparaît qu'elle est plus forte dans les racines et dans les tiges que dans les feuilles. L'activité est encore très appréciable dans les feuilles très jeunes, mais elle n'est pas décelable dans celles qui sont plus développées.

Par rapport à la masse de substance sèche, l'activité la plus élevée apparaît dans les feuilles très jeunes, riches en protéines. Elle est suivie cependant de près par celle des racines.

Pour les plantes d'eau, les racines adventives et les racines souterraines ont la plus forte activité exprimée par rapport à l'azote protéique. Les autres organes, tiges (surtout moelle) et les feuilles, ont une activité plus faible.

Exprimée par rapport à la masse de substance sèche, l'activité des feuilles se trouve relevée comparativement à celle des autres tissus, en raison de leur richesse en protéines, comme pour les plantes d'air.

La comparaison des deux types de plantes montre que l'activité mesurée dans les racines est très voisine, de même que leur teneur en protéines. Les tiges et les feuilles immergées ont une activité plus faible que les tiges et les feuilles des plantes aériennes. Il est à remarquer que les tissus ou organes les plus riches en nitrates, moelle des tiges et feuilles des plantes d'eau, ont des activités basses, quelle que soit leur richesse en protéines.

Cependant, puisque à la faible activité nitrate-réductase des feuilles des plantes d'eau, s'oppose leur richesse en protéines, il ne semble pas que cette activité soit un facteur limitant de la protéogenèse.

L'accumulation des nitrates dans les plantes immergées de *Veronica Anagallis* n'est pas due à une déficience de leur pouvoir réducteur vis-à-vis de NO_3^-, comme on peut le constater dans des plantes carencées en molybdène, qui accumulent les nitrates à la suite d'une diminution de leur activité nitrate-réductase ([4]).

Dans le cas présent, si la richesse en nitrates s'accompagne d'une faiblesse relative de l'activité nitrate-réductase, il n'est cependant pas possible d'établir une relation directe entre ces deux phénomènes. Il ne semble pas que l'abondance des nitrates dans les cellules favorise particulièrement la synthèse de la nitrate-réductase, puisque l'activité enzymatique s'y trouve plus faible que dans les organes pauvres en NO_3^-. On ne peut donc pas à ce propos parler d'induction enzymatique telle que celle qui a été décrite dans des feuilles par Hewitt et coll. ([5]).

Peut-être peut-on suggérer l'existence d'une faible répression dans les feuilles des plantes aquatiques qui sont riches en nitrates tout en réalisant une protéogenèse intense et qui possèdent cependant l'activité nitrate-réductase la plus faible.

([1]) R. Combes, A. Brunel et A. Chabert, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 69.
([2]) R. Combes, S. Guilloux et M.-P. Courot, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 826.
([3]) H. J. Evans et A. Nason, *Plant Physiology*, 28, 1953, p. 233.
([4]) E. G. Mulder, R. Boxma et W. L. Van Veen, *Plant and Soil*, 10, 1959, p. 335.
([5]) E. J. Hewitt et N. M. R. K. Afridi, *Nature*, 183, 1959, p. 57.

(*Laboratoire de photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Facteurs physiques déterminant le sens de la spiralisation du protonéma chez* Funaria hygrometrica. Note (*) de Mme **Lucie Kofler**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le sens de spiralisation du protonéma de Funaire peut être déterminé, soit par le sens de la lumière incidente, soit par celui de la pesanteur. Vis-à-vis de la lumière, les protonémas jeunes sont plus sensibles que les protonémas âgés, et c'est l'inverse vis-à-vis de la pesanteur. Dans les expériences faites, aucun effet de surface (vecteur air → gélose) n'a été mis en évidence.

Dans une Note antérieure ([1]), j'ai décrit la forme spiralée prise habituellement par les protonémas de *Funaria hygrometrica*, cultivés en boîtes de Pétri sur milieu gélosé. Cherchant ensuite à quelle influence vectorielle externe pouvait être lié le sens de la spirale, j'ai indiqué la pesanteur comme facteur déterminant ([2]). Par contre, Bopp ([3]), poursuivant indépendamment des études sur le même sujet, a trouvé que le sens de courbure est lié à celui de la lumière, ou plus précisément à la composante des rayons lumineux perpendiculaire à la surface de la gélose. Dans une de ses expériences, assez difficile à interpréter, il a décelé aussi une influence de la pesanteur, mais qui consiste seulement à empêcher la spiralisation de s'établir sous l'action de la lumière.

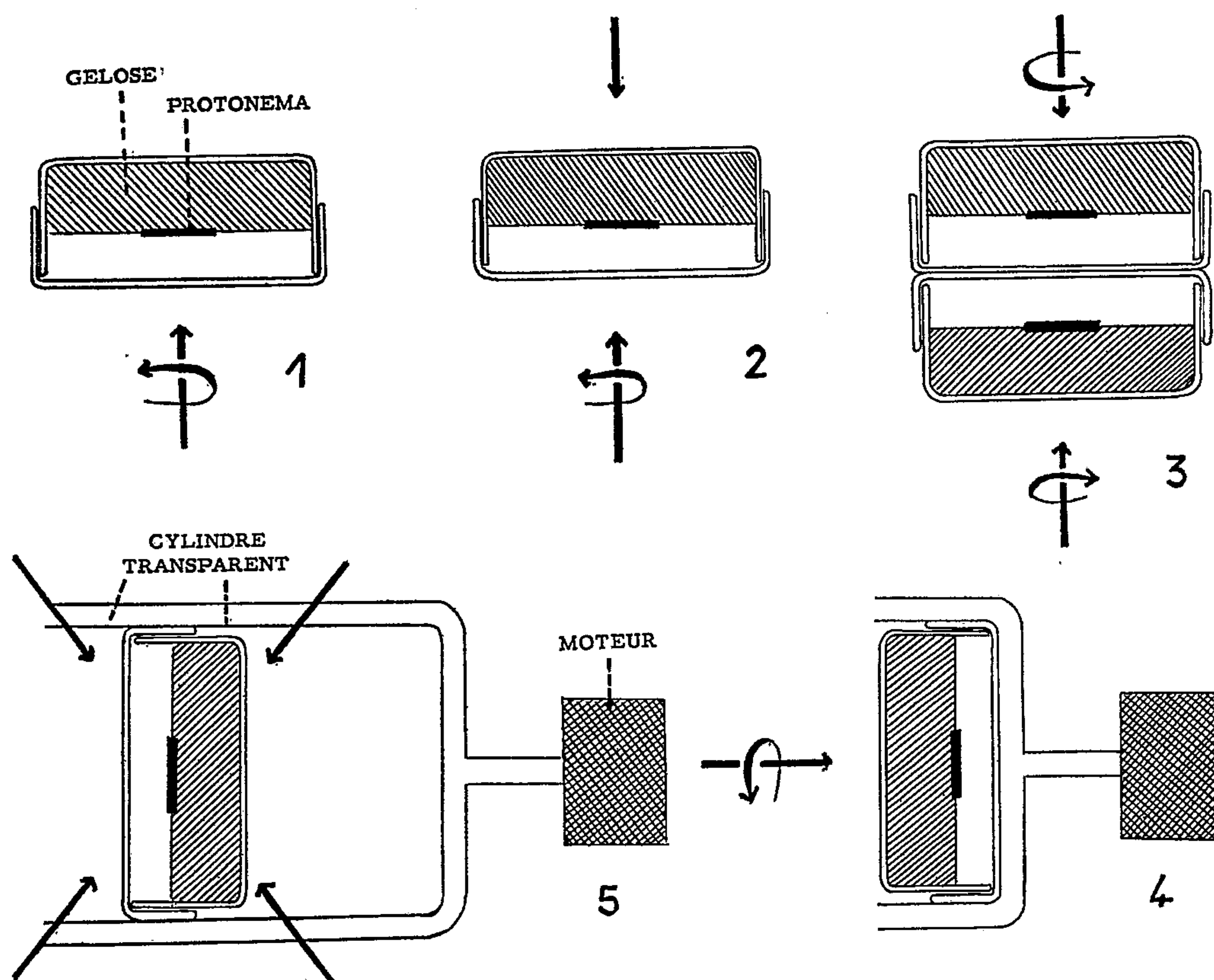
Cette Note est destinée à montrer que lumière et pesanteur sont toutes deux capables de déterminer le sens de courbure du protonéma et qu'il n'y a pas contradiction entre les résultats principaux de Bopp et les miens.

Nos expériences n'étaient en effet pas équivalentes. Elles consistaient, dans les deux cas, à renverser ou non les boîtes de culture et à les éclairer, soit par-dessus, soit par-dessous. Mais Bopp mettait le dispositif en place dès l'ensemencement de la spore alors que j'essayais de provoquer le renversement de courbure chez des protonémas déjà spiralés.

Pour les expériences résumées ci-dessous, j'ai utilisé une race de Funaire (provenant d'Athènes) dont le protonéma présente une forte courbure sénestre sur le milieu que j'ai appelé B ([2]).

a. En répétant les expériences déjà faites ([2]) avec les mêmes valeurs d'éclairement (environ 2 000 lx) et le même système d'éclairage, mais en utilisant des protonémas âgés de 2 à 6 jours environ, on constate que le sens de la spirale est induit par celui de la lumière, ainsi que le signale Bopp, et non par la pesanteur. En effet, lorsque les boîtes de Pétri retournées sont éclairées par-dessous (*fig.* 1), la spirale apparaît dextre si l'on regarde le protonéma d'en haut, c'est-à-dire à travers le fond de la boîte de culture. Mais, plus ou moins tardivement, ce sens se renverse spontanément et c'est alors la pesanteur qui intervient comme facteur prépondérant, ainsi que je l'avais déjà mentionné.

L'éclairage simple, venant d'en haut ou d'en bas, peut d'ailleurs être remplacé par un éclairage double (*fig.* 2) donné par des tubes fluorescents situés au-dessus et au-dessous des cultures, et les résultats sont en général les mêmes que précédemment; lorsque la différence de valeurs entre les deux éclairements est suffisante. Toutefois, quelques expériences ont donné des résultats aberrants qui n'ont pas encore fait l'objet d'une étude précise.



Les flèches droites indiquent le sens des rayons lumineux et les flèches gauches le sens de courbure des filaments protonémiques.

b. L'action de la pesanteur peut cependant être mise en évidence chez les protonémas jeunes, si l'on réalise un double éclairage vertical, à peu près égal dans les deux sens. La disposition représentée sur la figure 3, pratiquement symétrique quant à l'éclairement, induit des protonémas spiralés sénestres lorsqu'on les regarde d'en haut, aussi bien pour la boîte en position renversée que pour la boîte en position normale. La courbure est aussi forte dans les deux cultures.

c. Inversement, en éliminant l'influence de la pesanteur, on peut mettre en évidence celle de la lumière sur la spiralisation des protonémas âgés. Pour ce faire, une culture normale, à spiralisation sénestre, est placée sur un clinostat à axe horizontal et est éclairée à travers le fond de la boîte

par un faisceau de lumière parallèle horizontale (*fig.* 4). Dans ce cas, la courbure se renverse au bout de quelques jours.

d. Un protonéma d'âge quelconque est placé dans un cylindre transparent tournant autour de son axe horizontal. Il est éclairé d'une manière égale à travers le couvercle et à travers le fond de la boîte de culture (*fig.* 5). Les stolons n'apparaissent pas régulièrement radiés, mais ils s'incurvent au hasard dans n'importe quel sens.

De ceci, on peut conclure que la pesanteur et la direction de la lumière incidente agissent d'une manière analogue sur la croissance spiralée, et que les protonémas jeunes sont plus sensibles à la lumière et moins sensibles à la pesanteur que les protonémas âgés. D'autre part, les expériences *b* et *d* montrent que le troisième facteur vectoriel qui pourrait théoriquement induire le sens de courbure : l'effet de surface dû à la superposition air et gélose, n'intervient pas ici d'une manière sensible. On sait [4] qu'il est au contraire déterminant pour le sens de spiralisation des colonies de *Bacillus cereus* var. *mycoïdes*.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) L. KOFLER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1823.

(2) L. KOFLER, *Rev. bryol. et lichénol.*, 28, 1959, p. 1-202.

(3) M. BOPP, *Planta*, 53, 1959, p. 178-197.

(4) E. PRINGSHEIM et LANGER, *Centralbl. f. Bakt.*, 61, 1924, p. 226-246.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences de Grenoble.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la cinétique de la production d'alcool au cours de la fermentation propre des racines de Blé.* Note (*) de M. **Bernard Lejeune**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La vitesse de formation de l'éthanol par les segments de racines de Blé en anaérobiose décroît au cours du temps, alors que la production de CO_2 reste constante. Les rapports entre les deux phénomènes sont discutés.

Lors de travaux sur la fermentation propre des végétaux supérieurs, il a été signalé que de nombreuses espèces présentent un rapport CO_2 émis/alcool produit, supérieur à 1 [*voir* Thomas ([1])]. Dans les expériences suivantes, j'ai étudié l'évolution de la production de CO_2 et d'alcool pendant les premières heures de fermentation.

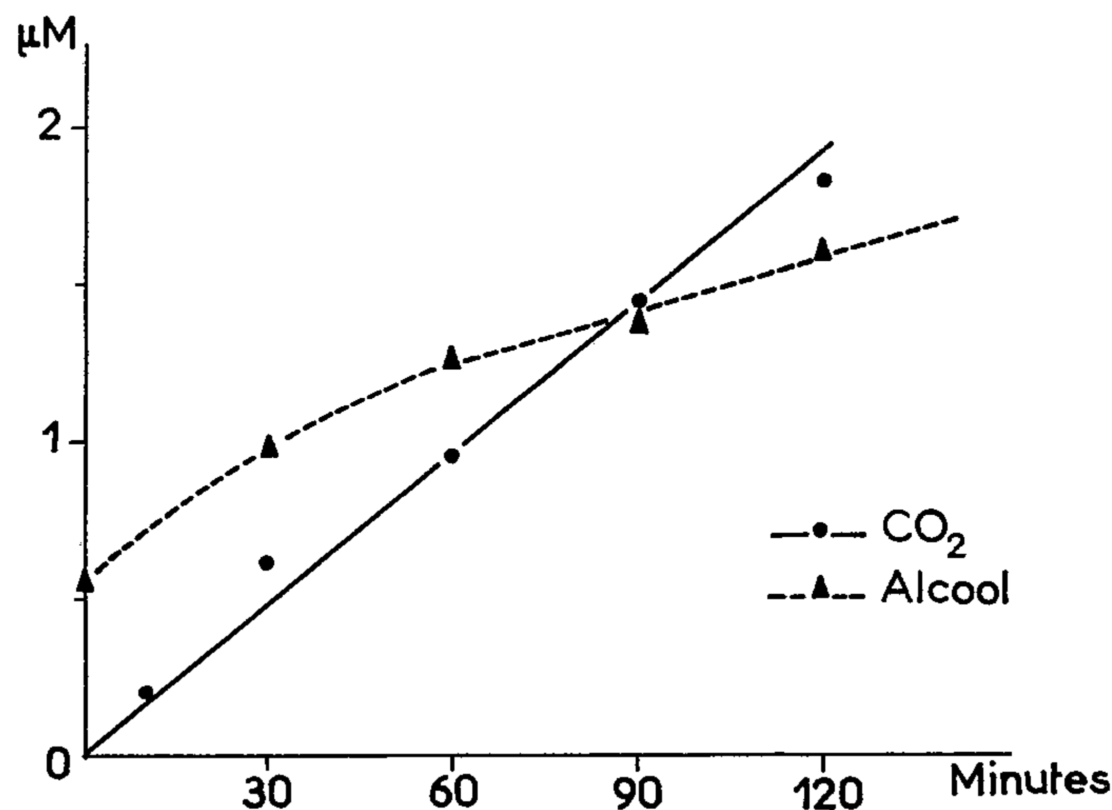
Les racines de Blé ont été choisies comme matériel expérimental. Les grains de Blé (*Triticum sativum*, var. Capelle) sont désinfectés et mis en germination dans des boîtes de Pétri pendant 72 h à 23° C. Les racines sont alors coupées à 10 mm de leur pointe.

La production de CO_2 par ces segments est mesurée à l'aide de la méthode manométrique de Warburg. Les racines sont placées par lots de 30 dans des fioles contenant 1,5 ml de solution de tampon phosphate de pH 6,2 (H_2KPO_4 $33{,}8.10^{-3}$ M, HNa_2PO_4 $6{,}2.10^{-3}$ M) et du glucose (concentration 0,01 M). La température du bain est de 25° C. L'anaérobiose est réalisée par passage d'un courant d'azote (concentration en oxygène inférieure à 0,1 %) durant 7 mn. Les mesures sont faites toutes les 15 mn.

Les dosages d'alcool sont effectués sur des lots prélevés toutes les 30 mn. La durée totale des expériences est de 2 h. Les fioles sont retirées du bain et ouvertes; on y verse rapidement 0,5 ml d'acide trichloracétique à 20 %, puis le contenu de la fiole est transvasé quantitativement dans un petit ballon à distiller. Le volume est ajusté à 10 ml; on en distille 5 ml. L'alcool contenu dans le distillat est dosé par une méthode adaptée de Bonnischen et Theorell ([2]), après réduction du diphosphopyridine nucléotide (DPN) en $DPNH_2$, en présence d'alcool-déshydrogénase en milieu tamponné (pH 8,7). Des vérifications portant sur l'ensemble du dosage ont été faites; les pertes en alcool sont inférieures à 5 % des quantités mises en jeu.

Les résultats de l'une des expériences, exprimés pour 30 racines, sont figurés dans la courbe ci-jointe. Le CO_2 est émis avec une vitesse constante. Elle est en moyenne de 0,016 μM/mn. Il n'en est pas de même pour l'alcool. La vitesse instantanée de production est maximale au début de l'expérience (0,015 μM/mn). Elle décroît ensuite, puis se stabilise aux environs de 60 mn. La valeur atteinte à ce moment (0,005 μM/mn) est égale au tiers environ de la vitesse initiale. Le rapport vitesse d'émission de CO_2/vitesse de production d'alcool passe donc de 1 à 3.

Très fréquemment, dès le début de l'anaérobiose, les racines présentent une émission excédentaire de CO_2 indépendante de la glycolyse (« extra-CO_2 »). Fidler [3] a montré que, pour la Pomme, l'« extra-CO_2 »



Production d'alcool et de CO_2 en fonction du temps.

provient de la décarboxylation anaérobie d'acides organiques. Les valeurs du rapport CO_2 émis/alcool produit, supérieures à 1, peuvent être dues à la fois à une émission d'« extra-CO_2 » et à un déficit dans la production d'alcool. On peut penser, à titre d'hypothèses, que ce dernier ou son précurseur, l'acétaldéhyde, est engagé dans une réaction secondaire, comparable à celle qui conduit à la formation d'acétoïne, d'après Antoniani [4].

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) M. THOMAS, S. L. RANSON et J. A. RICHARDSON, *Plant Physiology*, J. et A. Churchill Ltd, Londres, 1956, 692 pages.

(2) R. K. BONNISCHEN et H. THEORELL, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, 3, 1951, p. 58.

(3) J. C. FIDLER, *J. Exptl. Biol.*, 2, 1951, p. 41-64.

(4) C. ANTONIANI, G. SERINI et L. FEDERICO, *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.*, 31, 1955, p. 684-685.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ZOOLOGIE. — *Les* Phyllocolidæ, *une famille nouvelle de Copépodes parasites d'Annélides Polychètes.* Note (*) de MM. **Claude Delamare-Deboutteville** et **Lucien Laubier**, présentée par M. Louis Fage.

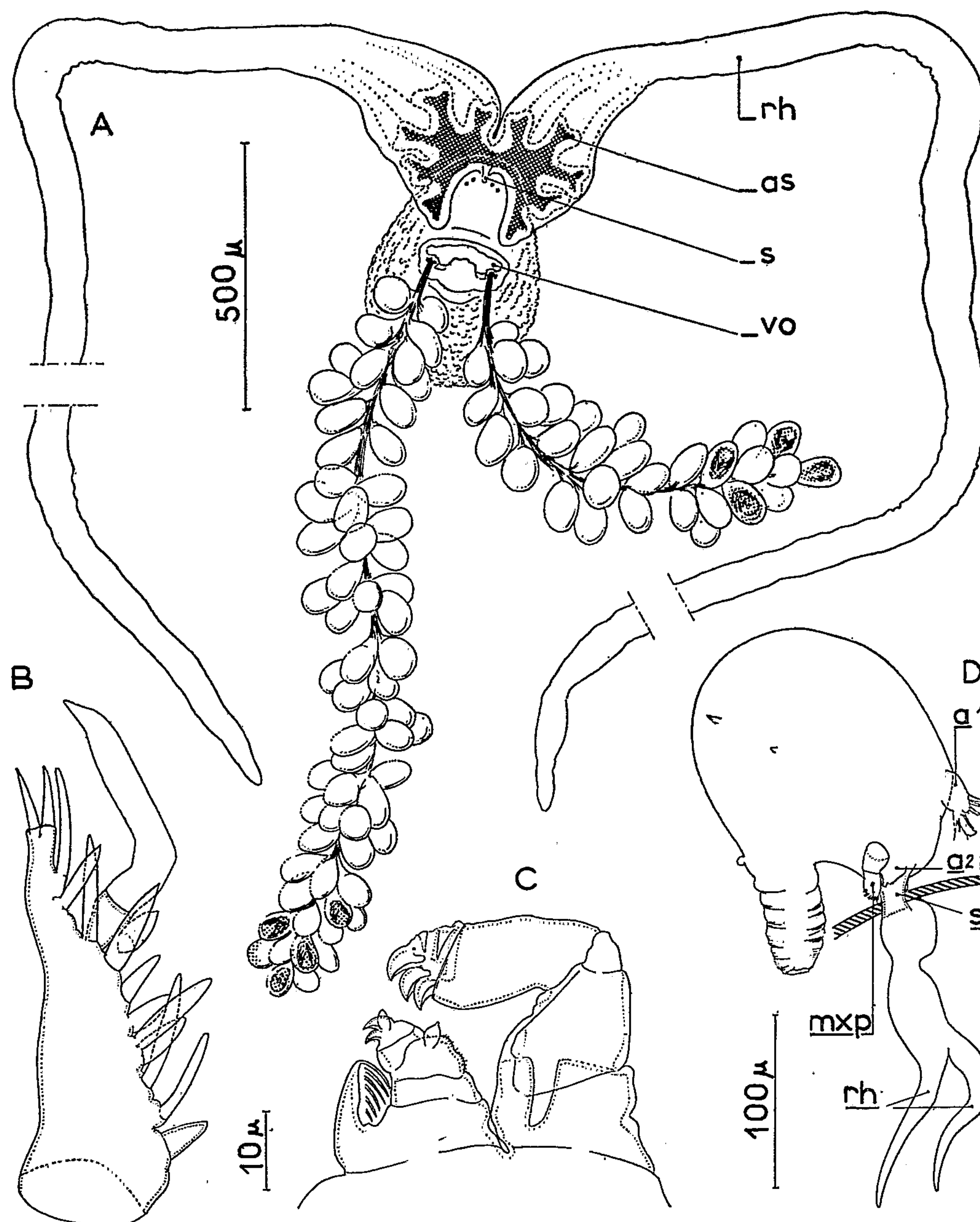
Au cours de recherches faunistiques effectuées dans la région de Banyuls-sur-Mer, des Copépodes parasites très singuliers ont été récoltés à deux reprises sur des Annélides Polychètes *Phyllodocidæ* : en 1957, sur une *Phyllodoce* sp. des fonds coralligènes, et en 1960, sur une *Eulalia pusilla* Oersted, espèce nouvelle pour la Méditerranée, draguée par 280 m de profondeur à la tête du rech Lacaze-Duthiers. En raison de l'originalité de ces parasites, nous n'hésitons pas à créer la famille nouvelle des *Phyllocolidæ*, dont le type, que nous proposons de dédier à M. le Professeur G. Petit, sera le *Phyllocola petiti* n. g., n. sp.

La *Phyllodoce* récoltée en 1957 portait sur la face latéro-inférieure gauche d'un segment moyen, un sac blanchâtre d'où s'échappaient deux longs cordons ovigères de structure très singulière : les œufs n'étaient pas contenus dans un sac commun, ainsi qu'il est de règle chez les Copépodes, mais étaient rattachés à un axe central formé par la coalescence des pédoncules appartenant à chacun d'entre eux. En outre, la dissection démontrait que la structure de la partie du parasite située dans l'hôte était complexe, ce qui concourrait à éliminer toute possibilité de rapports phylétiques étroits entre cette forme et le classique *Xenocœloma* Caullery et Mesnil ([1]), aussi bien qu'avec les *Herpyllobiidæ* Hansen ([2]).

Malheureusement, il nous fallut attendre plusieurs années pour récolter du matériel complémentaire nous permettant de pousser l'analyse morphologique. Cette occasion nous fut donnée récemment par la récolte d'une *Eulalia pusilla* Oersted porteuse de deux spécimens se rapportant incontestablement à la même espèce. L'un d'eux était une jeune femelle n'ayant pas encore pondu, l'autre une très jeune forme dont nous ne pouvons préciser le sexe, mais dont la morphologie, mise à part l'absence de vulves ovigères, correspondait exactement à la structure de la femelle immature.

Tous ces documents nous permettent de décrire ainsi ce type nouveau :

Corps globuleux, à parois chitineuses épaisses se gaufrant fortement par contraction après la ponte, portant deux vulves ovigères distinctes reliées par un pont chitineux. Cordons ovigères de grande taille comportant un axe central formé par la coalescence des pédoncules appartenant à chacun des œufs qui sont au nombre d'environ 150, et contiennent des *nauplii* copépodiens typiques. En avant des vulves ovigères, une zone circulaire à chitine peu épaisse porte deux paires d'appendices et un orifice de petite taille d'où sort un court cylindre bien chitinisé. C'est à ce niveau que le parasite pénètre dans l'hôte, sans que se produise aucune



Phyllocola petiti n. g., n. sp.; A, femelle adulte; B, antennule; C, antenne (?) et maxillipède; D, stade jeune fixé sur l'hôte. vo, vulves ovigères; s, siphon buccal; as, anneau de soutien sclérifié; rh, rhizoïdes; a 1, antennule; a 2, antenne (?); mxp, maxillipède.

réaction cicatricielle. Ce court siphon s'élargit en une formation en fer à cheval, très fortement chitinisée, portant cinq bras plus ou moins nettement bifurqués, de chaque côté du plan de symétrie. Cette formation sert de soutien au parasite, et de point de départ à deux longs rhizoïdes qui pénètrent dans la cavité générale de l'hôte très loin vers l'avant et vers l'arrière (chez *Eulalia*, du 50e au 76e segment sétigère, le sac externe

étant attaché au 61e segment sétigère), s'insinuant dans la musculature parapodiale, ce qui rend la dissection malaisée.

L'interprétation de cet animal complexe est partiellement éclairée par l'observation des deux individus plus jeunes. Chez ceux-ci, en avant du siphon, s'observent deux appendices qui sont incontestablement des antennules. Le siphon, qui présente à sa base, visibles par transparence, des structures chitinisées (pharynx et, peut-être, pour partie, appendices buccaux), correspond à une modification du cadre buccal, le système complexe des rhizoïdes dérivant très probablement de la zone atriale. Les appendices ventraux, situés en dessous du siphon, sont d'une interprétation plus difficile. Ils pourraient être, soit des antennes et des maxillipèdes (la totalité des appendices buccaux étant alors involués dans le siphon buccal), soit des maxilles et des maxillipèdes (les antennes étant alors disparues). Nous avons tendance, étant donnée la stabilité du matériel antennaire, à opter pour la première hypothèse.

Nous reviendrons prochainement sur la position systématique de cette forme, si originale par ses cordons ovigères et la structure complexe de sa partie antérieure, que nous proposons de classer dans une famille nouvelle, celle des *Phyllocolidæ* n. fam.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) M. CAULLERY et F. MESNIL, *Comptes rendus*, 161, 1915, p. 709.

(2) H.-J. HANSEN, *Entomol. Meddel.*, 3 B, 1892, p. 207.

(*Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer.*)

HISTOLOGIE. — *Le nœud de Keith et Flack et les différentes fibres auriculaires du cœur de Rat. Étude en microscopie optique et électronique.* Note (*) de MM. **Szabolcs Viragh** et **Aimé Porte**, présentée par M. Robert Courrier.

La structure du myocarde auriculaire (étude chez le Rat blanc) n'est pas aussi uniforme que celle du myocarde ventriculaire. On peut distinguer, en dehors des fibres nodales, au moins trois sortes de fibres pariétales.

1. *Fibres auriculaires communes.* — La plus grande partie des fibres auriculaires ne diffèrent pas fondamentalement des fibres des ventricules. Elles sont seulement plus pauvres en myofibrilles. On observe fréquemment (chez les animaux âgés) dans la région périnucléaire, de nombreux corpuscules denses différant des « microbodies » classiques par leur structure finement granulaire et fibrillaire et paraissant évoluer vers la formation de pigments (lipofuscines). Ces formations ne sont spécifiques d'aucune fibre du myocarde (*fig.* 1).

2. *Fibres claires* (« fibres de Todd »). — Des fibres généralement plus minces que les fibres communes, plus pauvres en myofibrilles, d'aspect plus pâle sur les préparations optiques se rencontrent en abondance dans la couche sous-endocardique, les muscles pectinés (où elles sont souvent groupées en faisceaux) et dans la paroi des sinus coronaires. On les trouve aussi, généralement dispersées, dans la couche sous-épicardique, plus nombreuses à l'abouchement des gros vaisseaux auriculaires. Leur ultrastructure a déjà été précisée sous la dénomination de « fibre claire » [1] (*fig.* 2 et 3). Le diamètre de ces fibres est très variable; les plus volumineuses correspondent aux fibres de Todd [2].

3. *Fibres de type Purkinje.* — Quelques fibres analogues, par leurs caractères ultrastructuraux, aux fibres de Purkinje ventriculaires [3], [4], [5],

Explication des figures.

Fig. 1. — Fibres auriculaires communes. Dans le sarcoplasme central de la fibre inférieure, nombreux corps granulo-fibrillaires, souvent mal délimités, petits granules osmiophiles et grains denses de lipopigments (rat de 18 mois).

Fig. 2 et 3. — Exemples de fibres claires sous-épicardiques (*fig.* 2) et sous-endocardiques (muscle pectiné) (*fig.* 3) : pauvreté en myofibrilles de nombre et disposition variables.

Fig. 4. — Fibre de type Purkinje (périphérie du nœud de Keith et Flack). Myofibrilles grêles, périphériques. Sarcoplasme abondant. Diamètre de la fibre équivalent à celui des fibres de Purkinje ventriculaires.

Fig. 5 à 13. — Images optiques et électroniques obtenues sur coupes sériées semi-fines (coloration à l'hématoxiline ferrique — P. A. S.) et ultrafines pratiquées sur un même prélèvement (nœud de Keith-Flack) inclus au méthacrylate de butyle.

Fig. 5 : Fibres nodales (partie supérieure du nœud de Keith-Flack). Fibres claires, très minces et pauvres en myofibrilles irrégulièrement orientées. Sarcoplasme riche en vésicules. Intrication des fibres; complexité des disques intercalaires. Éléments nerveux entre les fibres.

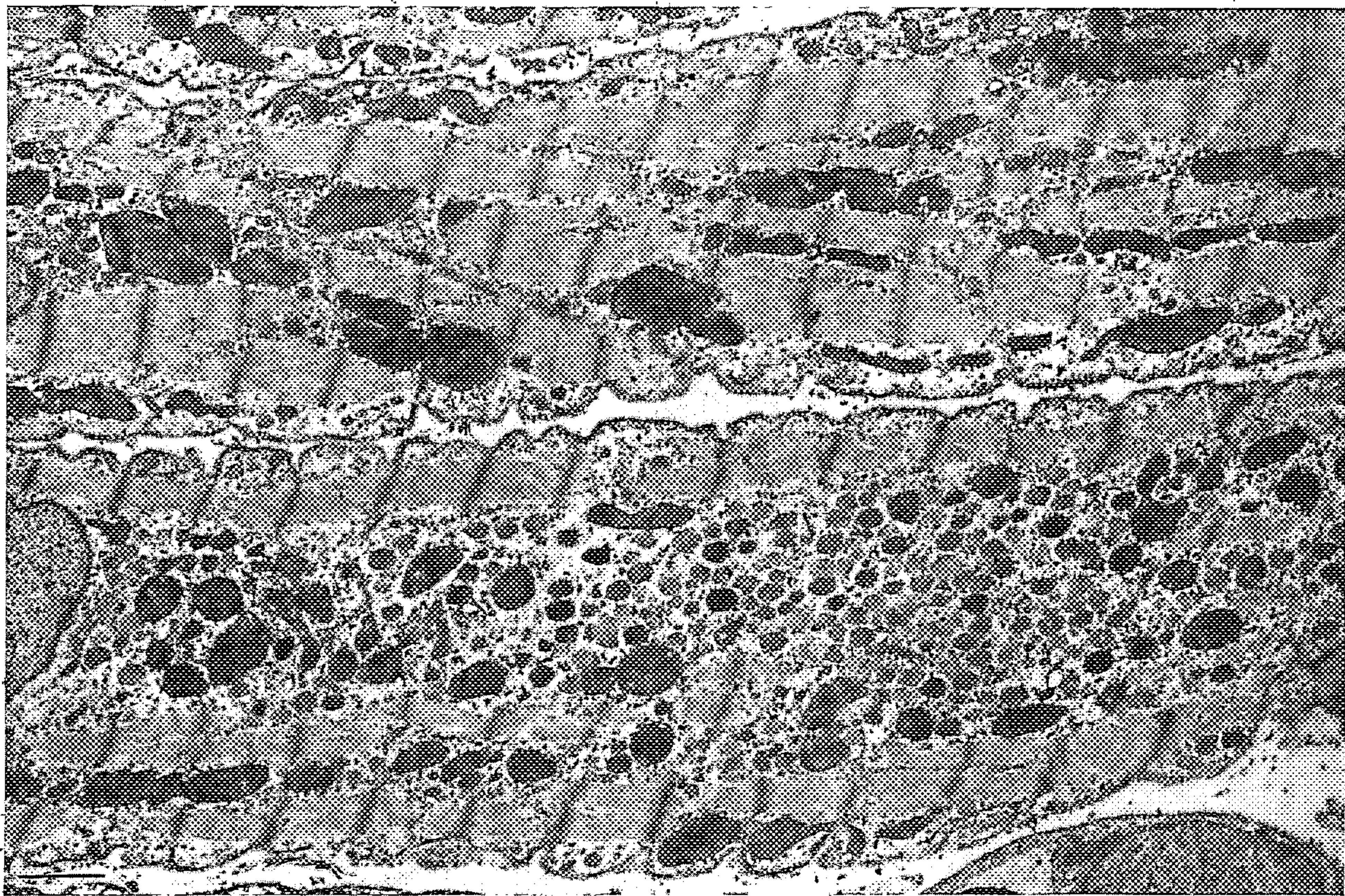


Fig. 1.

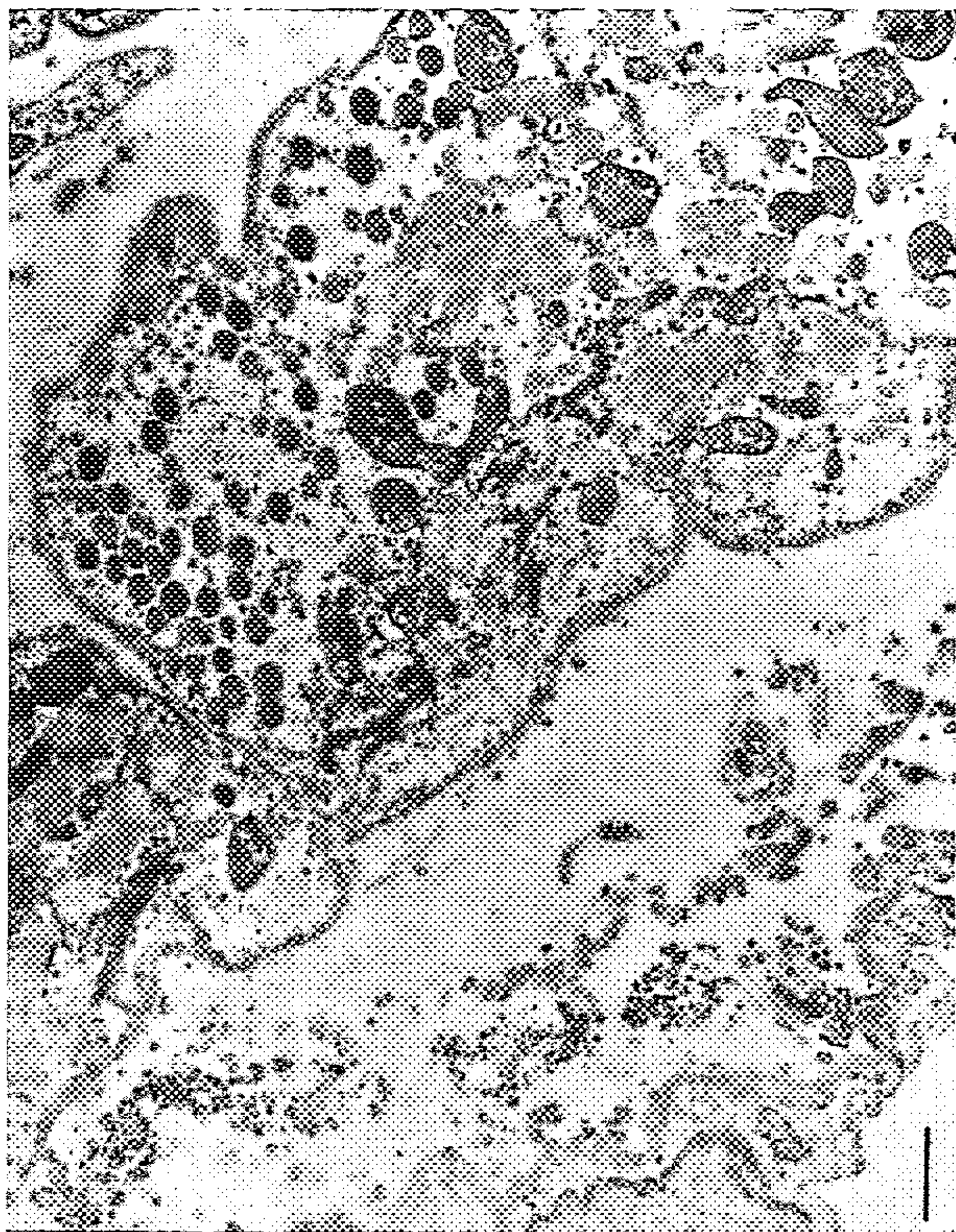


Fig. 2.



Fig. 3.

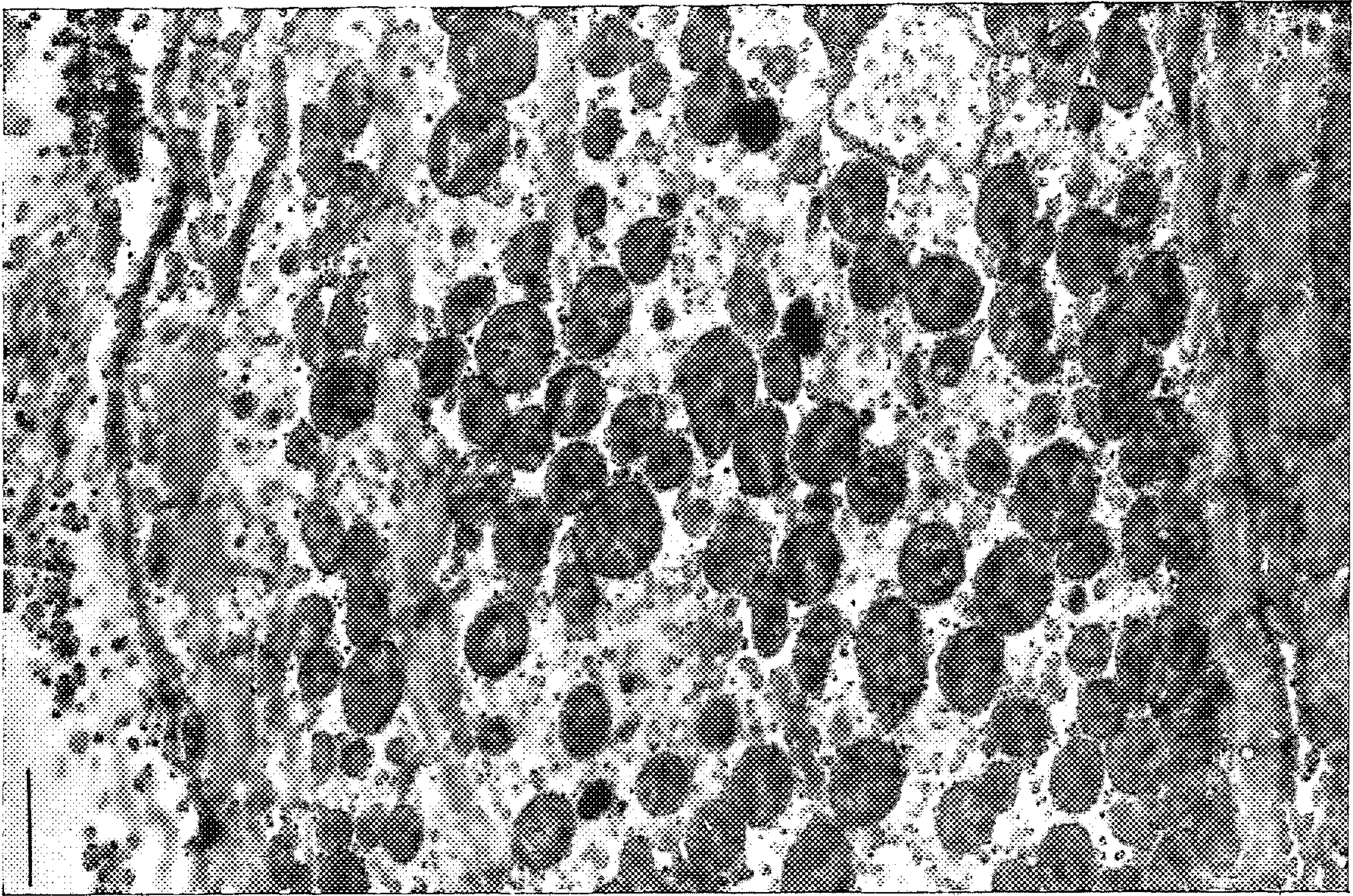


Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.

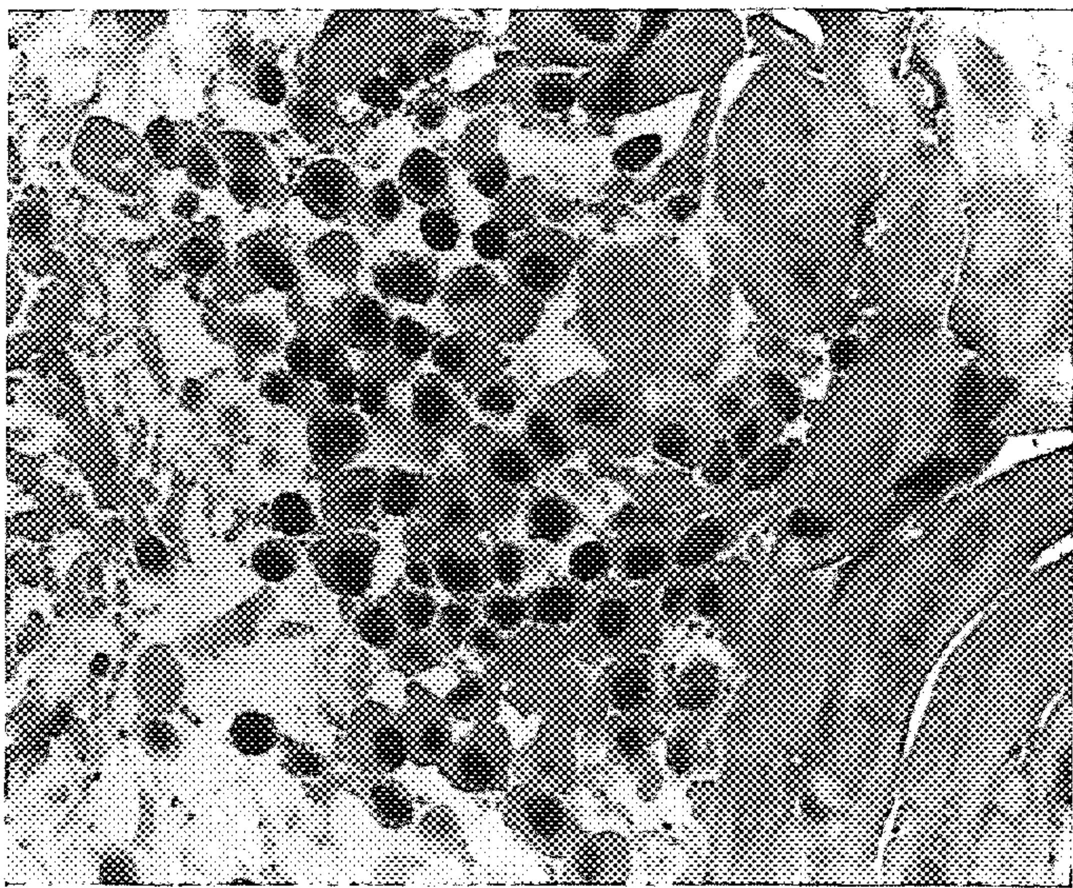


Fig. 7.

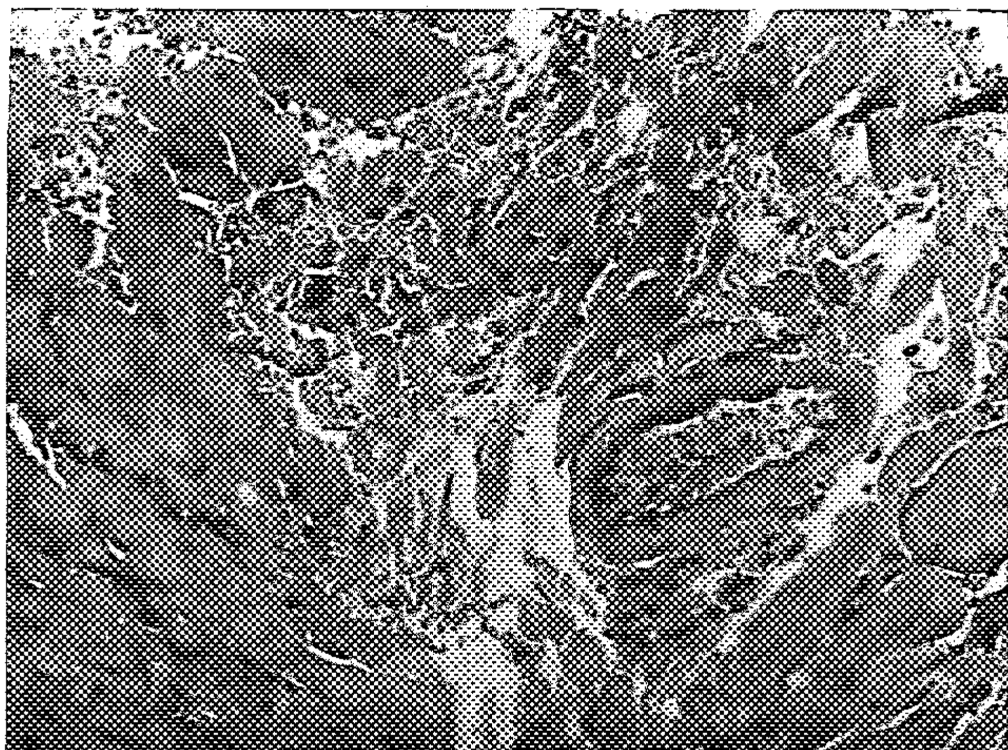


Fig. 8.

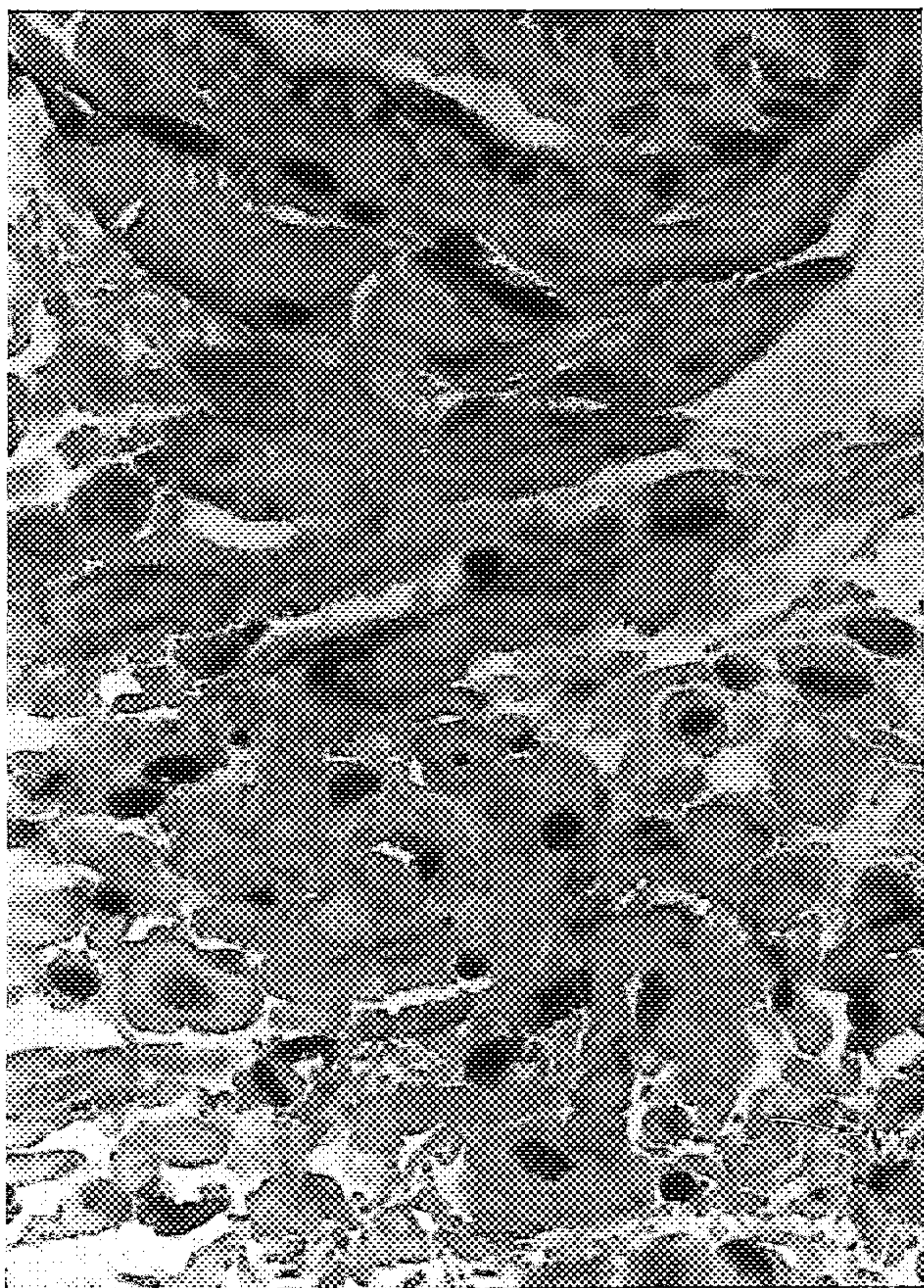


Fig. 9.

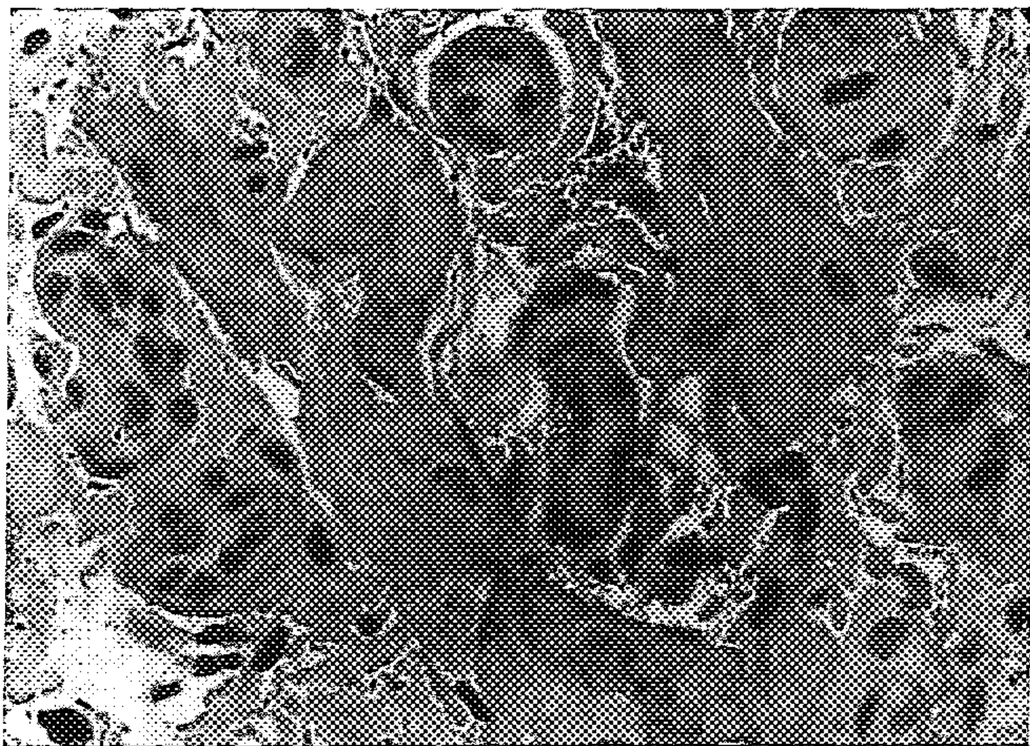


Fig. 10.

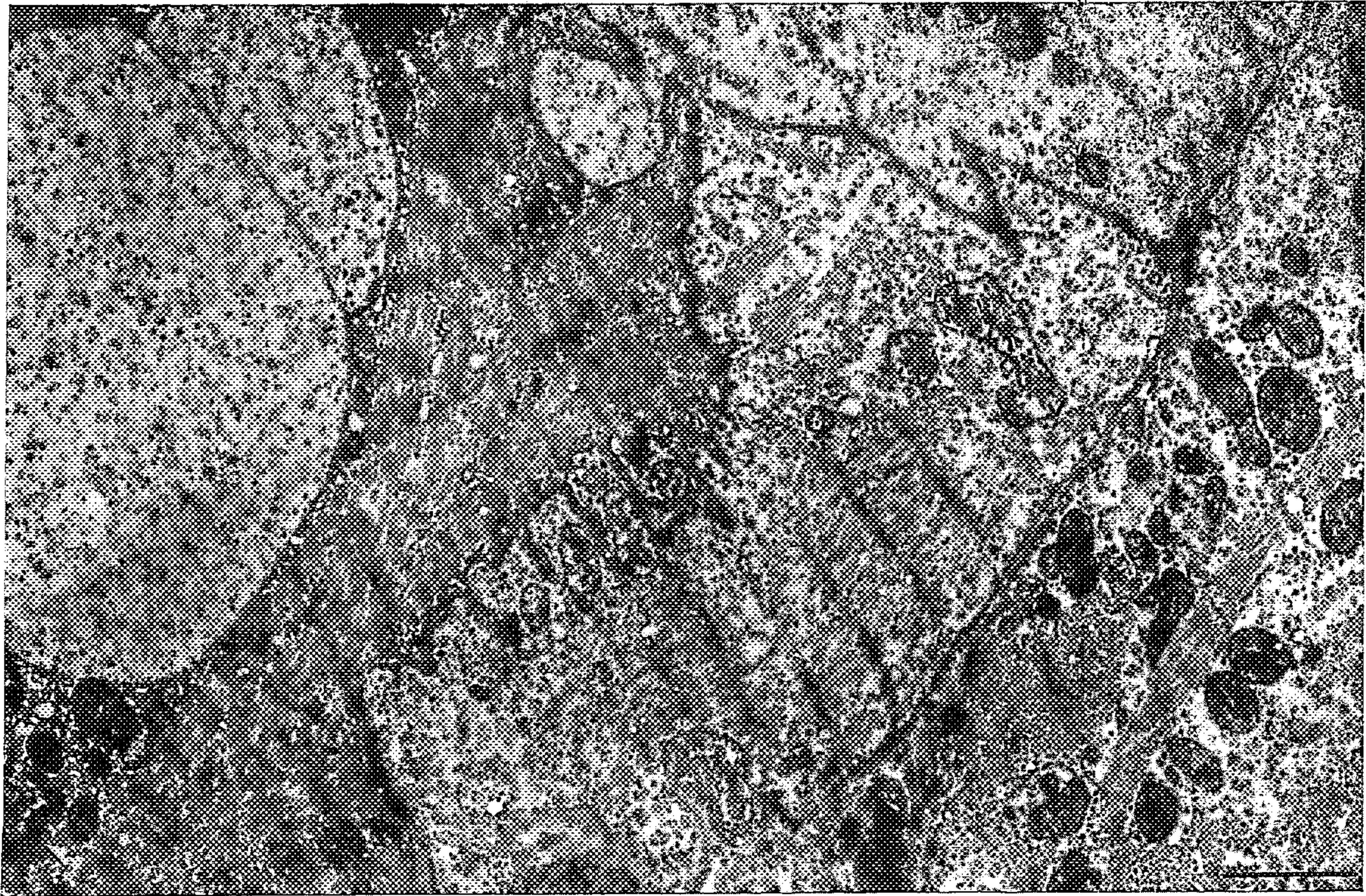


Fig. 11.



Fig. 12.



Fig. 13.

Fig. 6 : Partie supérieure du nœud de Keith-Flack. Fibres nodales (dans le tissu conjonctif) et fibres communes (*en bas*) (G 50 × 3,5).

Fig. 7 : Niveau un peu plus bas. Fibres nodales minces, noyaux fortement colorés (G 200 × 3,5).

Fig. 8 : Transformation et enchevêtrement des fibres. Artère propre du nœud (*à droite*) (G 50 × 4,5).

Fig. 9 : Enchevêtrement de fibres de diamètre différent. Artère propre (*en haut*) (G 200 × 3,8).

Fig. 10 : Intrication de tous les types de fibres (fibres claires nodales, fibres communes, fibres de type Purkinje (*à droite*). Paquets de fibres nerveuses (*à droite*) (G 200 × 3).

Fig. 11 : Jonction des fibres nodales et auriculaires : fibres de différents types, tassées et intriquées, aux contours irréguliers (*en haut*, véritable bourgeon). Fibres claires nodales avec myofilaments dispersés (*à gauche*).

Fig. 12 et 13 : Différents aspects de fibres claires nodales incluses parmi des fibres auriculaires variées.

(*fig.* 4) se trouvent dans le voisinage du nœud de Keith-Flack et dans les auricules. Des modifications de type Purkinje s'observent également dans quelques segments de fibres, autour des anneaux fibreux.

Des formes de transition interdisant une classification rigoureuse existent entre ces différents types de fibres.

4. *Fibres nodales : le nœud de Keith et Flack.* — Le nœud de Keith-Flack est constitué dans ses parties supérieures et inférieures de fibres minces (les plus minces du myocarde) remarquablement pauvres en myofibrilles disposées de façon irrégulière (*fig.* 5, 11, 12 et 13). Leurs noyaux se colorent fortement à l'hématoxiline ferrique (*fig.* 6 et 7). Vers le centre du nœud, ces fibres s'enchevêtrent pour former un réseau compact (*fig.* 8 et 9). Dans la zone de jonction entre le tissu nodal et le myocarde auriculaire, les fibres présentent une grande irrégularité de diamètre (*fig.* 10). Cette région montre une intrication complexe de tous les types de fibres auriculaires (fibres claires, fibres communes, fibres de type Purkinje) (*fig.* 11, 12 et 13). Les éléments nerveux sont ici plus abondants (*fig.* 10).

Discussion. — 1° Le nœud de Keith-Flack dont l'existence a été souvent mise en doute ([2]), ([6]), ([7]) correspond, chez le Rat, à une formation aussi bien caractérisée par sa morphologie optique et électronique que par ses propriétés physiologiques particulières ([8]), ([9]), ([10]).

2° La variation des fibres auriculaires explique la confusion qui règne dans leurs dénominations optiques. Le « système de fibres de Purkinje auriculaire » [Todd ([2])] retrouvé également chez le Rat ([7]) paraît être représenté par des fibres claires ([7]) dont l'ultrastructure ne correspond pas à celle des fibres de Purkinje ventriculaires ([3]), ([4]), ([5]). Nos résultats confirment les données optiques selon lesquelles des fibres de type Purkinje existent au voisinage du nœud de Keith-Flack ([11]) et autour des anneaux fibreux [([12]), au voisinage du nœud de Tawara]. Nous les avons également rencontrées dans les auricules.

3° Une fonction vectrice des fibres claires peut être envisagée en s'appuyant sur leur ressemblance morphologique avec les fibres nodales [2], [7]. Certaines données physiologiques renforcent cette hypothèse [8], [12]. Cependant, la répartition des fibres claires se fait surtout dans des territoires où la fonction motrice des fibres auriculaires semble limitée. Leur transformation en fibres communes est fréquemment observée dans ces régions; une adaptation morphologique de signification purement motrice peut être aussi envisagée.

4° Le nœud de Keith-Flack contient les fibres les moins différenciées du myocarde et diffère nettement du reste du tissu vecteur dont les fibres (depuis le nœud de Tawara jusqu'au faisceau de Hiss et ses branches) se rapprochent progressivement des fibres communes. Ces constatations morphologiques peuvent fournir une base structurale aux données physiologiques (rôle de « pacemaker » du nœud de Keith-Flack) et physiopathologiques (ralentissement du rythme cardiaque par libération des parties vectrices sous-jacentes au nœud de Keith-Flack : cas des « blocs »).

(*) Séance du 24 octobre 1960.

([1]) G. D. Bompiani, Ch. Rouiller et P. Y. Hatt, *Arch. Mal. Cœur*, 52, 1959, p. 1257-1274.

([2]) T. W. Todd, *The Specialised systems of the Heart, Cowdry's Special Cytology*, 11, 1932, p. 1175-1210.

([3]) A. R. Muir, *J. Anat.* (Lond.), 91, 1957, p. 251-258.

([4]) R. Caesar, G. A. Edwards et H. Ruska, *Z. Zellforsch.*, 48, 1958, p. 698-719.

([5]) Sz. Viragh et A. Porte, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 25 juin, Strasbourg, 1960 (sous presse).

([6]) D. J. Glomset et A. T. A. Glomset, *Amer. Heart J.*, 20, 1940, p. 667-701.

([7]) R. Prakash, *Amer. Heart J.*, 47, 1954, p. 241-251.

([8]) T. Lewis, A. Oppenheimer et B. J. Oppenheimer, *Heart*, 2, 1910, p. 147 [cité par P. Puech et coll. ([9])].

([9]) P. Puech, M. Esclavissat, D. Jodi-Palares et F. Cisneros, *Amer. Heart J.*, 47, 1954, p. 174-191.

([10]) O. F. Hutter et W. Trautwein, *J. Gen. Physiol.*, 39, 1956, p. 715-733.

([11]) A. R. Muir, *Quart. J. Exp. Physiol.*, 40, 1955, p. 378-386.

([12]) W. M. Copenhaver et R. C. Truex, *Anat. Rec.*, 114, 1952, p. 601-614.

([13]) L. Condorelli, *Folia Medica*, 22, 1936, p. 99 [cité par Bompiani et coll. ([1])].

(*Institut d'Anatomie pathologique de Szeged, Hongrie et de l'Institut d'Anatomie pathologique de Strasbourg.*)

BIOLOGIE MARINE. — *La première barre sableuse de la côte languedocienne, ses variations granulométriques et leurs incidences sur la répartition de la microfaune.* Note (*) de Mme **Antoinette Fize**, présentée par M. Louis Fage.

La surface du plateau continental ou « Planasse » est caractérisée le long du golfe d'Aigues-Mortes par la présence de barres sableuses s'étendant parallèlement au rivage depuis 50 m jusqu'à 300 m au large.

Duboul-Ravazet (1956) ([1]) a décrit les variations granulométriques des sables de la première barre située à 50 m du rivage devant Carnon.

La granulométrie étant le facteur essentiel de la répartition de la microfaune dans les sables marins, nous avons cherché à déterminer l'incidence de ces variations granulométriques sur la répartition de la microfaune de la zone littorale.

De nombreuses plongées et des observations faites dans plusieurs stations (Carnon, Palavas, Sète) nous ont permis de retrouver les différents sables décrits par Duboul-Ravazet devant Carnon, mais ceux-ci présentent une autre répartition. Nous avons pu ainsi préciser les rapports existant entre la microfaune et les sables de cette barre sableuse.

Nous avons retrouvé sensiblement les mêmes éléments dans la microfaune pour chaque station. La plage de Sète située à quelques kilomètres de la Station zoologique est cependant la plus riche. Nous la prendrons comme station type. A cet endroit, la plage plonge sous la mer par un petit talus constitué de sables grossiers et détritiques. Après un chenal

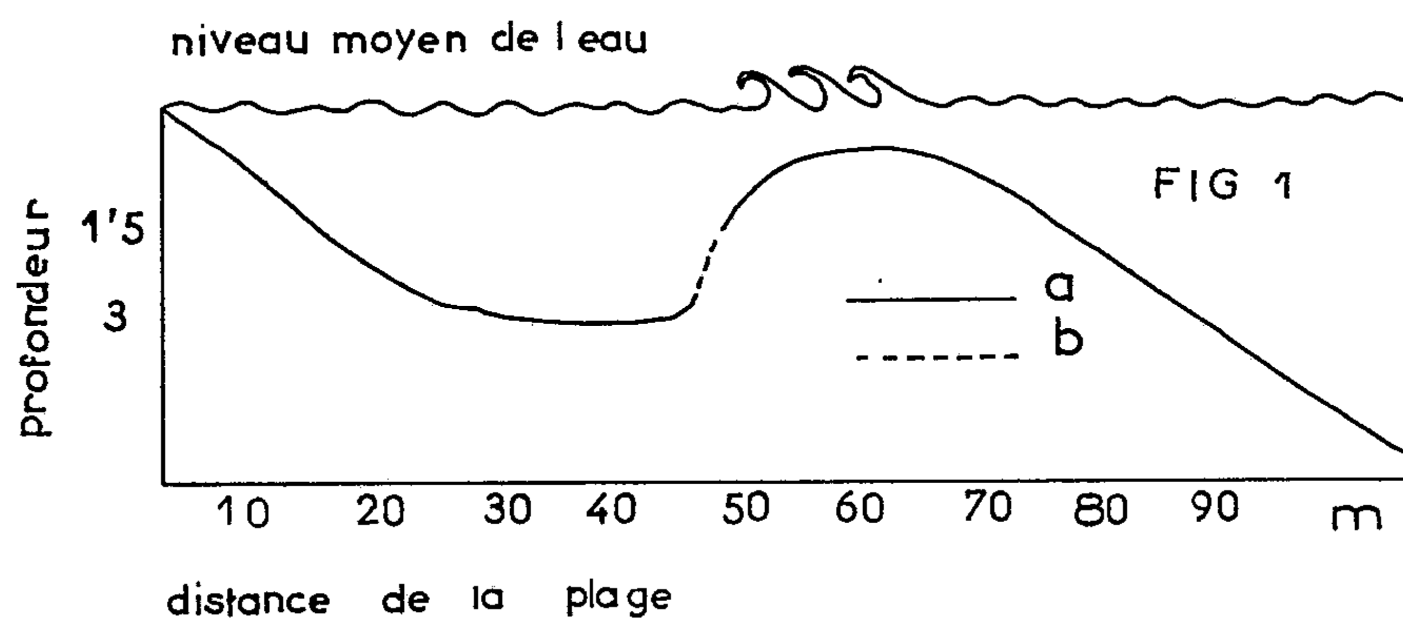


Fig. 1. — Profil de la première barre prélittorale de Sète (exagération verticale de 10). *a*, sables fins; *b*, sables graveleux.

marqué de ripple-marks et qui peut atteindre plus de 2 m de profondeur se trouve la première barre qui remonte très brusquement (pente de 50°) pour aboutir à un plateau recouvert par 50 à 60 cm d'eau. Dès qu'il y a un peu de houle, ce plateau est facilement repérable par les brisants (*fig.* 1).

A la base de cette barre, du côté abrupt, se trouve une bande de sable,

très étroite, constituée de sables beaucoup plus grossiers et détritiques qui tranchent sur les sables fins environnants. L'analyse granulométrique montre nettement ces variations (*fig.* 2).

La microfaune est également très différente dans les deux sortes de sables. La récolte, à quelques mètres de distance, d'un Pisionide (*Pregeria remota*) caractérisant habituellement les sables graveleux, et de *Magelone papillicornis* signalée jusqu'à présent dans les bases serait à elle seule significative.

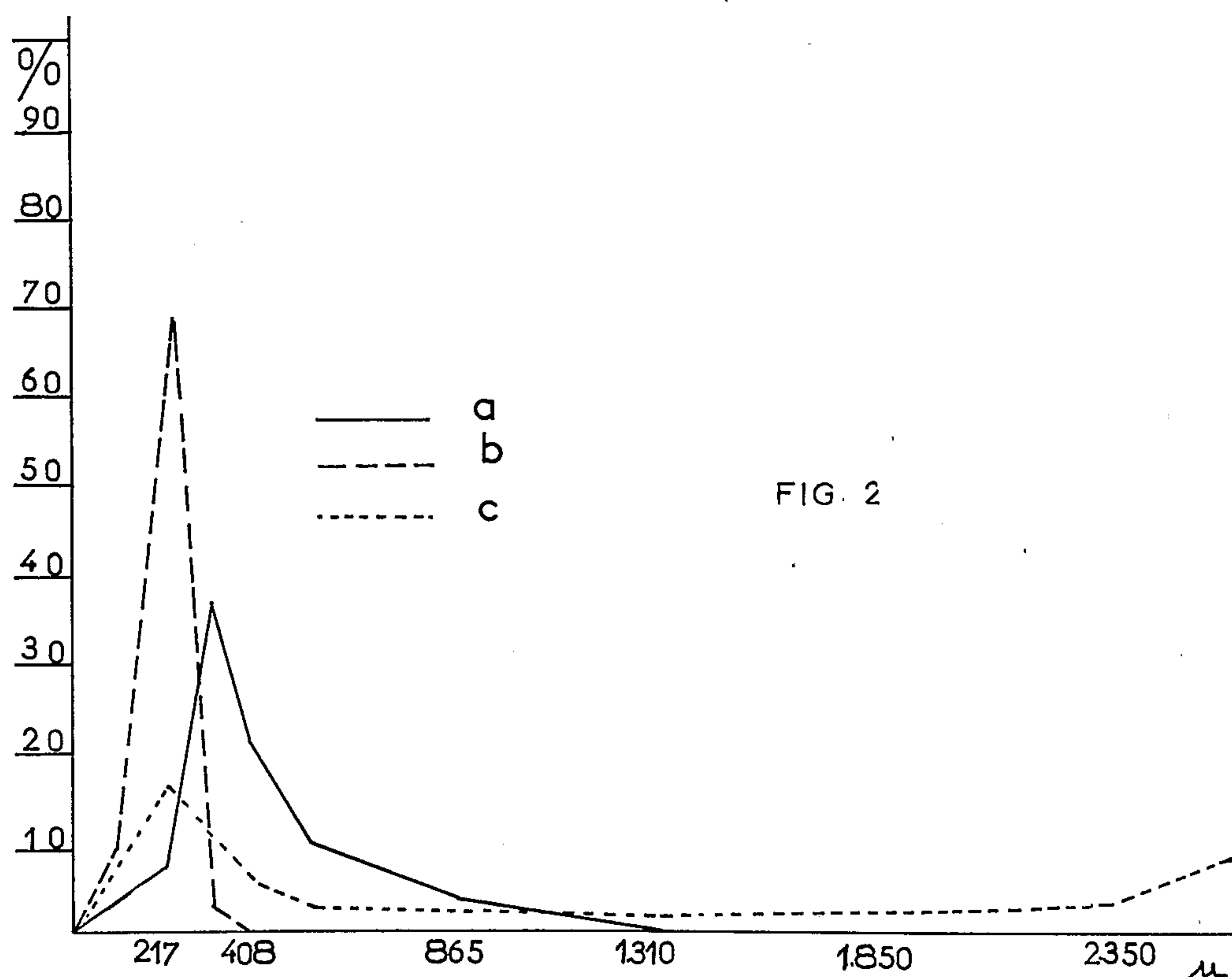


Fig. 2. — Analyses granulométriques des sables de la plage de Sète. *a*, sables de la base de la première barre prélittorale; *b*, sables fins du chenal compris entre la barre et le rivage; *c*, sables à *Amphioxus* de Sète.

Le plus remarquable est la présence d'un petit Mollusque Opisthobranche du genre *Pseudovermis* que nous avons pu rattacher à l'espèce *P. setensis* Fize signalée précédemment dans les fonds à *Amphioxus* de Sète. Leur localication dans cette étroite bande de sable explique le très petit nombre d'individus récoltés jusqu'à présent.

Nous signalerons encore la présence dans ces sables plus grossiers d'un Thecamoebien du genre *Allogromia* Rhumbler, de petits Hydrozoaires (*Halammohydra octopodides* probablement), d'Otothyphlonémertes, de Turbellariées kalyptorhynchidés, d'Archiannélides, de Polychètes, de Copépodes et Ostracodes, de Tardigrades et d'Halacariens. La détermi-

nation exacte de chaque espèce reste à préciser : elle fera encore mieux ressortir l'originalité de ce biotope.

Cette barre qui court parallèlement à la côte présente des interruptions, notamment lorsque des fonds rocheux existent au large. A Sète les fonds à *Amphioxus* que nous avons signalés en arrière d'un rocher se situent à la place de cette barre interrompue à ce niveau par les rochers.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) CHR. DUBOUL-RAVAZET, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouv. série, 35, n° 12, 1956.

(*Laboratoire de Zoologie et Biologie animale, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la théorie quantique du mécanisme de la cancérisation par les substances chimiques. Le cas des benzacridines et de leurs dérivés méthylés.* Note (*) de MM. **Odilon Chalvet** et **Shou-Sin Sung**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a pu, en tenant compte des électrons du doublet libre de l'azote, étendre la relation établie antérieurement entre les grandeurs caractéristiques des réactions électrophiles et le pouvoir cancérogène de certains hydrocarbures aux cas de 5.6-et 7.8-benzacridines et de leurs dérivés mono, di et triméthylés.

On sait que dans certaines familles de molécules conjuguées alternantes substituées ou hétéroatomiques, la probabilité de rencontrer un corps cancérogène croît avec la charge électronique [1] de la liaison la plus apte à réagir par addition [2] (dans la colonne I du tableau figurent les indices du pouvoir cancérogène mesuré par badigeonnage [3]; dans la colonne II les charges électroniques [4] sur les deux atomes constituant la liaison mésophénanthrénique). Il est naturel de conclure que l'un des stades importants du processus de la cancérisation pourrait être une addition électrophile.

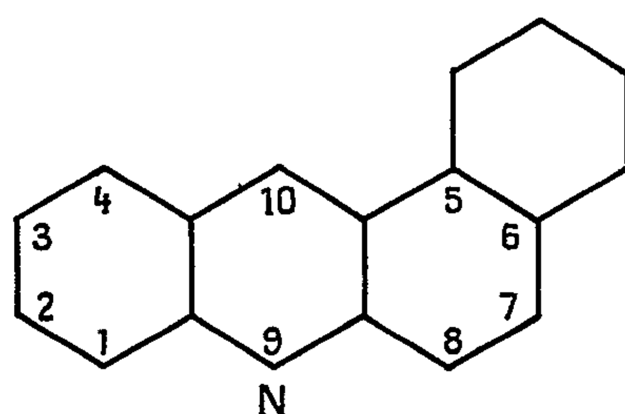
Substance.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
2.3.10-triméthyl 7.8-benzacridine...	48	2,0048	3,6061	3,0380	−0,8832	−0,5520	3,521	0,92
2.10-diméthyl 7.8-benzacridine......	56	2,0046	3,6204	3,0381	−0,8337	−0,5211	3,552	0,69
3.10-diméthyl 7.8-benzacridine......	81	2,0044	3,6089	3,0374	−0,7893	−0,4933	3,579	0,35
2.4.10-triméthyl 5.6-benzacridine...	0	1,9933	3,5610	3,0350	−0,7842	−0,4901	3,580	0,35
1.4.10-triméthyl 7.8-benzacridine...	43	2,0050	3,5743	3,0384	−0,7595	−0,4747	3,598	0,15
1.3.10-triméthyl 7.8-benzacridine...	29	2,0043	3,5829	3,0374	−0,7431	−0,4644	3,608	0,09
10-méthyl 7.8-benzacridine.........	63	2,0033	3,6282	3,0375	−0,7398	−0,4624	3,610	0,08
2.10-diméthyl 5.6-benzacridine......	11	1,9933	3,5821	3,0350	−0,7115	−0,4447	3,625	0,03
1.10-diméthyl 7.8-benzacridine......	14	2,0040	3,5974	3,0374	−0,6923	−0,4327	3,640	0,012
2-méthyl 7.8-benzacridine..........	0	2,0009	3,6340	3,0326	−0,6797	−0,4248	3,643	0,009
4-méthyl 7.8-benzacridine..........	0	2,0000	3,6174	3,0328	−0,6559	−0,4099	3,658	0,004
1.2.10-triméthyl 5.6-benzacridine...	0	1,9942	3,5620	3,0358	−0,6515	−0,4072	3,664	0,003
1.3.10-triméthyl 5.6-benzacridine...	36	1,9953	3,5677	3,0346	−0,6428	−0,4018	3,668	0,002
3-méthyl 7.8-benzacridine..........	0	1,9998	3,6224	3,0322	−0,6351	−0,3969	3,670	0,002
1.2-diméthyl 7.8-benzacridine.......	0	2,0008	3,6020	3,0322	−0,6218	−0,3884	3,679	0,001
10-méthyl 5.6-benzacridine.........	0	1,9933	3,5930	3,0344	−0,6201	−0,3876	3,682	0,001
» 7.8-benzacridine.........	0	1,9995	3,6378	3,0320	−0,5808	−0,3630	3,704	2.10^{-4}
2-méthyl 5.6-benzacridine.........	0	1,9927	3,6093	3,0335	−0,5756	−0,3598	3,709	1.10^{-4}
1.4.10-triméthyl 5.6-benzacridine...	0	1,9939	3,5507	3,0356	−0,5483	−0,3427	3,728	3.10^{-5}
1.2-diméthyl 5.6-benzacridine.......	0	1,9937	3,5863	3,0332	−0,5285	−0,3303	3,738	2.10^{-5}
» 5.6-benzacridine.......	0	1,9923	3,6227	3,0332	−0,4844	−0,3028	3,765	2.10^{-6}

Effectivement dans le cas des hydrocarbures conjugués alternants, on a établi des relations assez bonnes entre le pouvoir cancérogène et les énergies de localisation relatives à l'addition électrophile (en localisant trois électrons du système π) pour ces hydrocarbures et leurs dérivés méthylés [5]. Le calcul a été conduit par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales

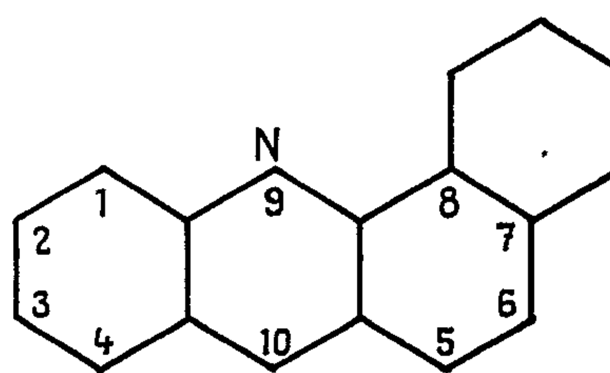
atomiques (L. C. A. O.) dans l'approximation de Hückel en ne prenant en considération que les électrons π.

Cependant, dans le cas des benzacridines angulaires et de leurs dérivés méthylés, l'application du même traitement en attribuant à l'azote les paramètres habituels a jusqu'ici échoué (colonne III). Les calculs donnent à la série des 5.6-benzacridines des barrières de potentiel électrophiles

Numérotation :



5-6 benzacridine



7-8 benzacridine

plus basses qu'à la série des 7.8-benzacridines. Il en résulterait une fixation théorique aux protéines plus faible pour la série 7.8 que pour la série 5.6. Or, l'expérience [6] donne le contraire. On peut ajouter que c'est dans la série 7.8 qu'on rencontre le plus grand nombre de composés cancérogènes.

Il est facile de déduire la formule suivante de l'application de la technique de Wheland [7] au calcul des barrières de potentiel électrophiles :

Barrière électrophile = barrière radicalaire + énergie de première ionisation du complexe. Le dernier terme résultant directement du théorème de Koopmans [8].

Dans le cas présent, les systèmes π des complexes de Wheland résultant de l'addition aux protéines des 5.6- et 7.8-benzacridines sont équivalents à ceux des 2- et 3-phénylquinoléines. Or, il existe des raisons de croire que le potentiel d'ionisation des dérivés de la quinoléine résulte du départ d'un électron du doublet libre de l'atome d'azote. Il est vrai que l'accord n'est pas unanime sur ce point, mais il n'existe pas non plus de preuves décisives du contraire. C'est l'hypothèse que nous avons faite dans ce travail et nous avons calculé les énergies de première ionisation selon la méthode proposée par Nakajima et Pullman [9] (colonne V).

Le calcul des barrières de potentiel électrophiles (en prenant deux électrons au système π et un électron au doublet libre de l'azote) a été effectué de la façon suivante :

1° Comme l'expérience [6] montre que la 2.10-diméthyl 7.8-benzacridine et le 3.4-benzopyrène se fixent en quantité comparable aux protéines, nous supposons que leurs barrières électrophiles sont égales. Ceci évite de déterminer la constante intervenant dans le calcul des potentiels d'ionisation par la méthode suscitée.

2° On a attribué à l'intégrale β la valeur de 1,6 eV. Cette valeur permet de retrouver des ordres de grandeur de fixation comparable avec les résultats obtenus dans la série des hydrocarbures.

3° La barrière radicalaire est calculée selon la technique de Wheland dans l'approximation L. C. A. O. (colonne IV).

L'examen du tableau montre qu'il existe un parallélisme entre les potentiels d'ionisation (colonne V en unités eV et colonne VI en unités β) et le pouvoir cancérogène. Comme la barrière radicalaire varie peu d'un composé à l'autre, c'est le potentiel d'ionisation qui sera la variable principale des barrières électrophiles et l'on doit s'attendre à une corrélation pouvoir cancérogène-barrière électrophile calculée selon ce travail (colonne VII).

En outre, dans la colonne VIII nous avons fait figurer les résultats de calcul de quantités théoriques fixées aux protéines selon une technique identique à celle utilisée dans le cas des hydrocarbures (5). Là encore, on trouve une corrélation satisfaisante entre les quantités fixées et l'activité cancérogène des composés étudiés.

Il semble donc bien que la barrière de potentiel électrophile puisse rendre compte de l'activité cancérogène à la fois des hydrocarbures, de leurs dérivés méthylés et de leurs dérivés hétéroatomiques azotés.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) Il faut toutefois remarquer que la variation des charges entre un composé très cancérogène et un composé non cancérogène est très faible.

(2) *a.* A. et B. PULLMAN, *Cancérisation par les substances chimiques et structures moléculaires*, Masson, Paris, 1935;

b. A. LACASSAGNE, N. P. BUU-HOÏ, R. DAUDEL et F. ZAJDELA, *Advances in Cancer Research*, 4, 1956, p. 315.

(3) *Voir* (1 *b*).

(4) Une partie des charges électroniques sont tirées de l'article O. CHALVET, R. DAUDEL et C. MOSER, *Acta de l'Union Internationale contre le Cancer*, 15, 1959, p. 577; les autres ont été calculées par les auteurs en suivant la même technique.

(5) O. CHALVET, R. DAUDEL et C. MOSER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3457.

(6) P. DAUDEL et coll., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, n° 1, 1960, p. 135.

(7) G. W. WHELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 900.

(8) T. KOOPMANS, *Physica*, 1, 1953, p. 104.

(9) T. NAKAJIMA et A. PULLMAN, *J. Chim. Phys.*, 1958, p. 793.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur un équilibre dynamique particulier de la globine.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Dreyfus**, **Georges Schapira** et **Jacques Kruh**, présentée par M. Léon Binet.

L'incubation de réticulocytes de Lapin en présence de glycocolle radioactif a été suivie de réinjection à l'animal donneur. L'étude des globules rouges poursuivie pendant 40 jours montre la persistance de la radioactivité dans l'hème et sa chute progressive dans la globine.

L'inertie métabolique de l'hémoglobine est considérée comme établie depuis les travaux de Shemin et Rittenberg ([1]).

Nous avons montré que si l'inertie métabolique de l'hème est hors de doute, la globine par contre est soumise à un état d'équilibre dynamique ([2]), ([3]) : celui-ci avait été méconnu parce que les mesures d'activité spécifique avaient porté sur la globine totale et non sur ses acides aminés constitutifs.

Nous décrivons ici les conditions où le phénomène du « turnover » tel qu'il a été décrit dans l'ensemble des protéines se retrouve d'une manière apparente pour la globine.

Technique. — 1. *Lapin.* — Les animaux (de 2 à 3 kg) subissent à 3 jours d'intervalle deux saignées de 20 à 30 ml à l'oreille. Lorsque la réticulocytose dépasse 10 % une saignée de 50 ml au cœur est pratiquée. Le sang recueilli sur héparine est mis à incuber avec du glycocolle, et dans certains cas, de la phénylalanine, radioactifs, pendant 1 h. Les globules sont centrifugés, lavés 2 fois au ClNa à 9 ‰ pour éliminer les acides aminés radioactifs, resuspendus dans une partie du plasma réservé à cet effet et réinjectés au même animal. Des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers. L'hémoglobine est préparée et purifiée selon Roche, Derrien et Moutte ([4]).

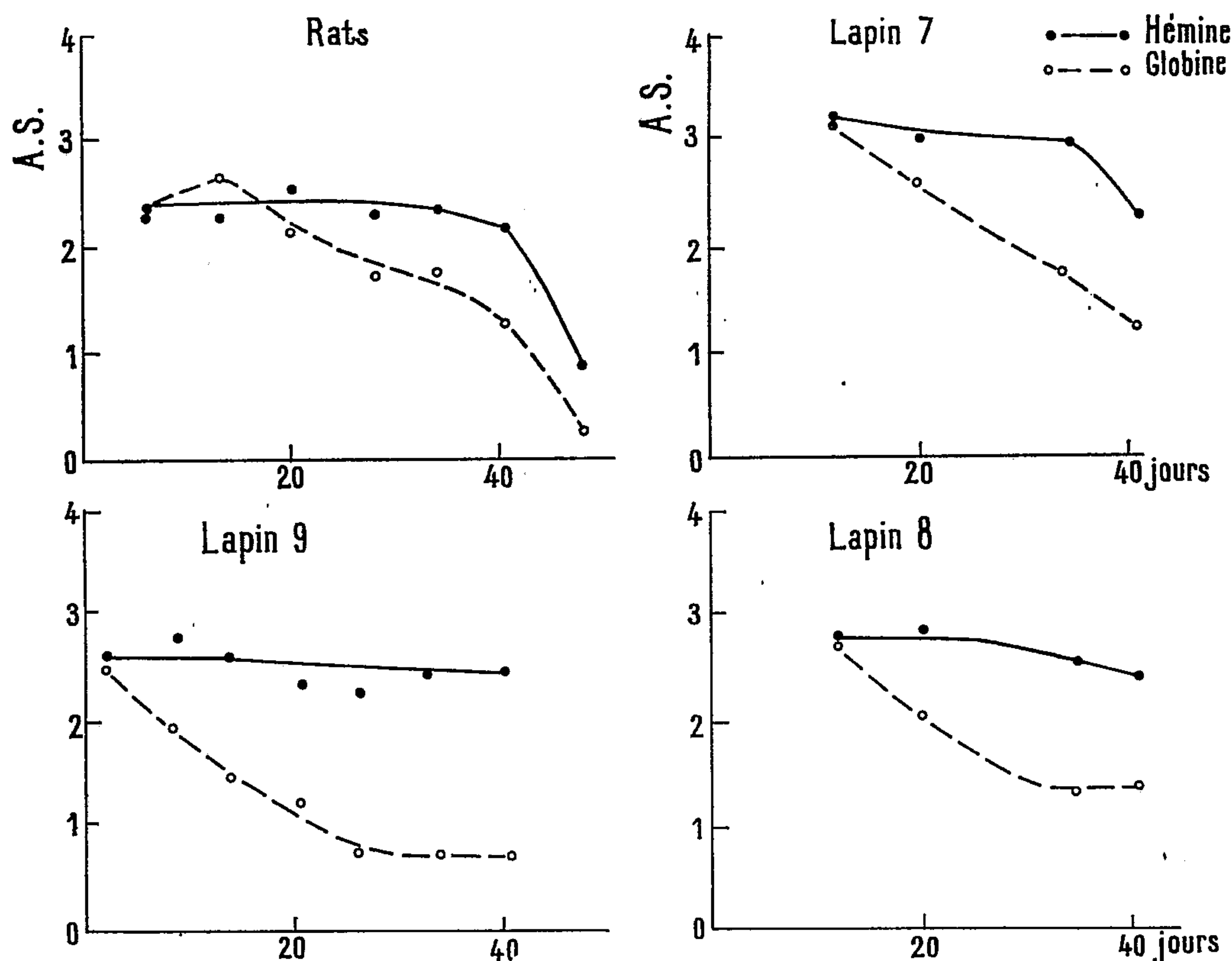
2. *Rats.* — Cinq rats mâles de souche Wistar pesant 200 à 300 g subissent à 4 jours d'intervalle deux saignées de 3 ml chacune par section de la queue sous anesthésie; 4 jours après la dernière saignée les rats sont tués par décapitation, leur sang recueilli sur héparine et mélangé. Il est mis à incuber pendant 2 h avec du glycocolle $\alpha^{14}C$. Les globules rouges sont centrifugés, lavés au NaCl à 9 ‰, repris dans un volume de ClNa à 9 ‰; de cette suspension, on injecte 1 ml par 100 g de poids à sept rats mâles pesant 290 à 330 g dans la veine pénienne. Chacun des rats est ensuite sacrifié à des temps déterminés et son sang prélevé. L'hémoglobine est préparée par hémolyse des hématies lavées, purification au toluène et filtration.

L'hémoglobine est traitée par l'acétone acide pour séparer hème et globine. L'activité spécifique de l'hémine et de la globine totale est mesurée ([2]).

Résultats. — Les expériences ont porté sur sept rats et trois lapins.

Les résultats sont représentés sur la figure 1; l'activité spécifique de l'hémine reste en plateau jusqu'aux environs du 40e jour. Celle de la globine descend rapidement. Chez deux lapins sur trois, elle tend à se stabiliser à partir du 30e jour.

Discussion. — Lorsqu'on injecte à un animal du glycocolle α-^{14}C, le carbone α est incorporé à la fois, métabolisé, dans l'hème et directement dans la globine. La radioactivité spécifique de l'hème comme de la globine



Évolution relative des activités spécifiques de l'hémine et de la globine en fonction du temps.

reste ensuite en plateau jusqu'à la mort des globules rouges qui ont incorporé l'acide aminé marqué. Cette expérience (1) est la base de la théorie de l'inertie métabolique de l'hémoglobine. Ces résultats ont été retrouvés par de nombreux auteurs dont nous-mêmes. De même si l'on injecte du glycocolle radioactif à des rats donneurs et que leurs globules rouges marqués sont ensuite transfusés à des rats receveurs de même souche, la survie des globules rouges se démontre par la persistance en plateau chez les receveurs, de la radioactivité de l'hème et de la globine (résultats personnels non publiés).

Dans les expériences présentées ici, la survie des hématies autotransfusées chez le Lapin, transfusées à d'autres animaux de même souche chez le

Rat, est attestée par la persistance pendant 40 jours d'une radioactivité en plateau de l'hème. Au contraire, l'activité spécifique de la globine diminue progressivement et rapidement, tombant en un mois chez le Lapin à une valeur inférieure de moitié à la valeur initiale. Chez deux lapins, l'activité spécifique du glycocolle de la globine a été mesurée au début de l'expérience. La valeur était très voisine de celle de l'hème divisée par 8, résultat conforme à celui des auteurs ayant pratiqué l'incorporation *in vitro* du glycocolle dans l'hémoglobine [5], [6]. Il est donc très peu probable que la baisse d'activité spécifique de la globine avec le temps soit due à une adsorption de glycocolle non incorporé qui se détacherait progressivement de l'hémoglobine.

Ces résultats peuvent s'expliquer en admettant que l'incubation *in vitro* a créé une lésion biochimique du réticulocyte. Cette lésion consiste en une instabilité métabolique de la globine qui se traduit par une disparition progressive de sa radioactivité. Cette lésion biochimique semble accentuer des remaniements métaboliques intra-moléculaires que nous avions déjà mis en évidence [2], [3] mais qui restent masqués dans l'hématie normale et deviennent évidents dans le cas présent.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) D. Shemin et D. Rittenberg, *J. biol. Chem.* 166, 1946, p. 627.
(2) J. Kruh, J. C. Dreyfus, G. Schapira et P. Padieu, *J. biol. Chem.*, 228, 1957, p. 113.
(3) G. Schapira, J. C. Dreyfus et J. Kruh, *Exp. ann. Biochim. méd.*, 20, 1958, p. 79.
(4) J. Roche, Y. Derrien et M. Moutte, *Bull. Soc. Chim. biol.*, Trav. Membres, 23, 1941, p. 1114.
(5) J. Kruh et H. Borsook, *J. biol. Chem.*, 220, 1956, p. 905.
(6) H. Morell, J. C. Savoie et I. M. London, *J. biol. Chem.*, 233, 1958, p. 923.

(*Laboratoire de Recherches de Biochimie médicale, Hôpital des Enfants-Malades, Paris.*)

PHARMACOLOGIE. — *Sur quelques propriétés pharmacologiques d'un alcaloïde récemment extrait d'une Apocynacée de l'Amérique centrale : le* Stemmadenia Donnell-Smithii *(Rose) Woodson.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

Bien qu'il se rapproche botaniquement des *Ervatamia*, *Pterotaberna*, *Tabernæmontana*, *Tabernanthe* et *Voacanga* qui renferment des alcaloïdes actifs, le genre *Stemmadenia* n'a pas encore été étudié pharmacologiquement et n'a que tout récemment été l'objet de recherches chimiques. C'est, en effet, en 1958 seulement que Walls, Collera et Sandoval [1] ont réussi à extraire du *Stemmadenia Donnell-Smithii* (Rose) Woodson, d'une part quatre alcaloïdes déjà connus, la voacangine, la voacamine, la tabernanthine et l'ibogamine, d'autre part trois bases nouvelles, la (+)-québrachamine, l'isovoacangine et la stemmadénine. Cette dernière aurait pour formule $C_{21}H_{26}N_2O_3$ et serait donc un isomère de la yohimbine [2].

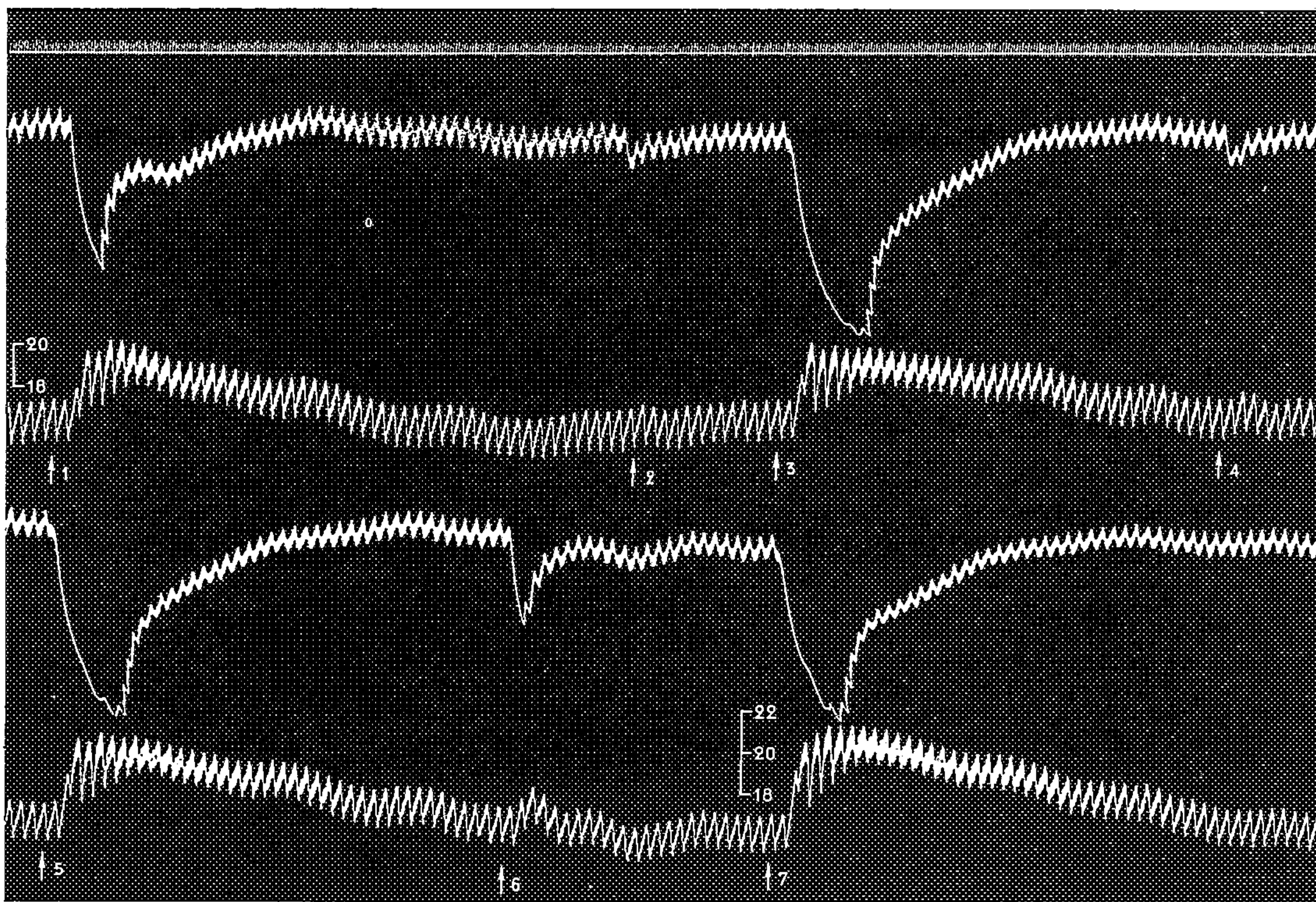


Fig. 1 — Chien de 10 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1re ligne : temps en secondes; 2e et 4e lignes : oncogramme; 3e et 5e lignes : tensiogramme carotidien. On a injecté, dans la saphène en 1, 3, 5 et 7, 0,01 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst, en 2, 5 mg, en 4, 10 mg, en 6, 20 mg de chlorhydrate de stemmadénine. Tracés réduits de 55 %.

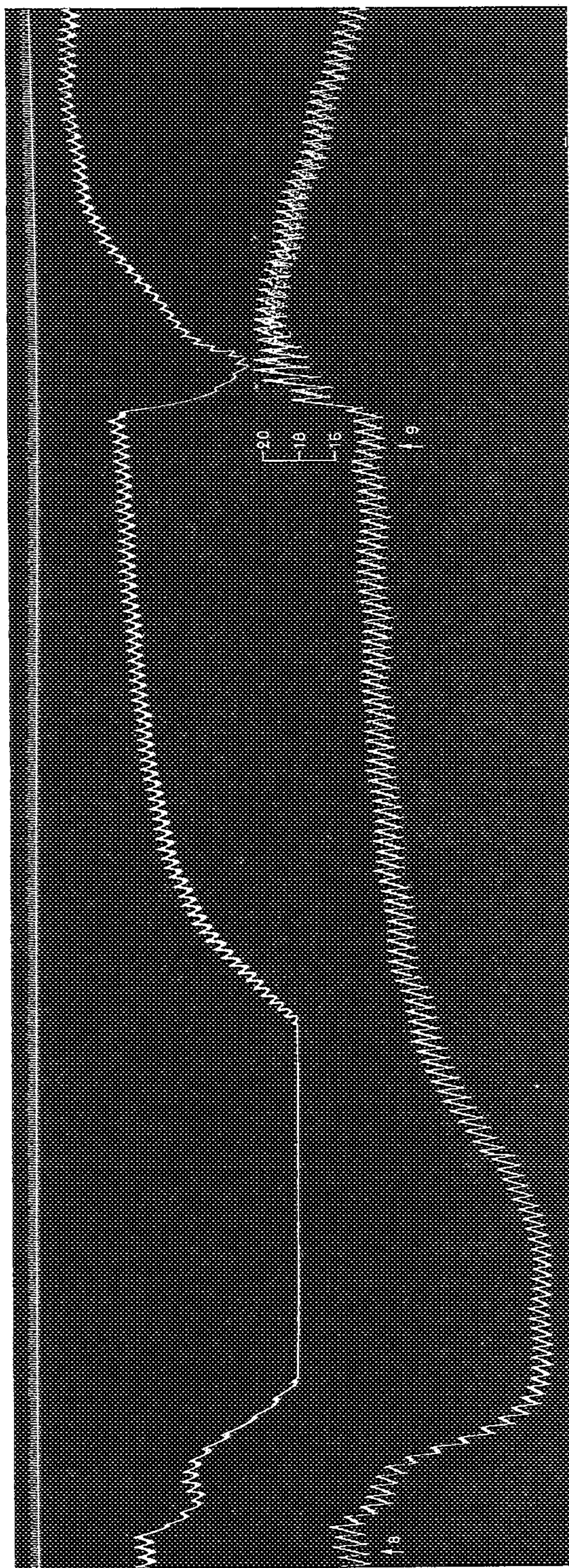


Fig. 2. — Suite de la figure 1. 1re ligne : temps en secondes; 2e ligne : oncogramme; 3e ligne : tensiogramme carotidien. On a injecté dans la saphène, en 9 : 0,01 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst, en 8, 40 mg de chlorhydrate de stemmadénine. tracé réduit de 55 %.

Les recherches que nous avons pu réaliser avec un chlorhydrate de stemmadénine très pur préparé pour nous par le Professeur Sandoval nous ont appris que les propriétés pharmacologiques de cette base sont tout à fait différentes de celles de la yohimbine.

C'est ainsi que, dans l'expérience qui a fourni les tracés ci-avant, nous avons pratiqué, chez un chien anesthésié par le chloralose, bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle, quatre injections intraveineuses successives de chlorhydrate de stemmadénine, la 1re, de 0,5 mg/kg, la 2e, de 1 mg/kg, la 3e, de 2 mg/kg, enfin la 4e, de 4 mg/kg, et avons pu constater que les deux premières avaient été presque inactives sur la pression artérielle, que la 3e n'avait entraîné qu'une très faible et très passagère hypertension, mais qu'après la 4e, la pression carotidienne s'était abaissée — d'abord assez, puis très, rapidement — de 164 à 52 mm de mercure, donc de 112 mm de mercure, et n'était remontée que peu à peu jusqu'au voisinage de son niveau initial.

L'hypertension produite par une même dose d'adrénaline n'a pas été modifiée après l'injection de 0,5 mg de stommadénine par kilogramme; elle a été très légèrement augmentée après celle de 1 mg/kg; elle l'a été beaucoup plus après celle de 2 mg/kg et plus encore après celle de 4 mg/kg, qui l'a plus que doublée puisqu'elle l'a fait passer de 27 mm de mercure qu'elle montrait initialement, à 57 mm de mercure.

Quant à la vasoconstriction rénale provoquée par des doses égales d'adrénaline, elle a été déjà fortement augmentée après l'injection de 0,5 mg de stemmadénine par kilogramme; elle ne l'a pas été davantage après celle de 1 mg/kg mais a alors été très nettement prolongée. Après celle de 4 mg/kg, l'oncogramme la fait apparaître comme un peu plus faible et un peu moins durable qu'initialement, mais on ne doit pas oublier que la courbe oncographique traduit la résultante des modifications tant de la vaso-motricité que de la pression artérielle et que, sous l'effet de cette dose de stémmadénine, l'hypertension adrénalinique a été plus que doublée.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) F. Walls, O. Collera et A. Sandoval, *Tetrahedron*, 2, 1958, p. 173.

(2) Si, dans la partie expérimentale de leur Mémoire (p. 174), les auteurs ont admis leur hésitation entre les formules $C_{21}H_{26}N_2O_3$ et $C_{21}H_{28}N_2N_3$, dans la partie expérimentale du même Mémoire (p. 182), ils n'ont retenu que la première de ces formules.

(*Dr Raymond-Hamet*, 14, *rue de la Glacière, Paris*, 13e.)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité du métavanadate de sodium pour la Souris et pour le Rat.* Note de M. **Fernand Caujolle**, Mlle **Denise Meynier** et M. **Pham-Huu-Chanh**, présentée par M. René Fabre.

L'agressivité élevée du métavanadate de sodium, administré par voie intrapéritonéale, est prompte à se manifester chez le Rat, plus lente à apparaître chez la Souris, les DL_{50} limite restant très voisines.

Les effets immédiats et les effets différés d'une administration unique de métavanadate de sodium ont été observés comparativement sur la Souris et le Rat, suivant les techniques déjà utilisées pour étudier la toxicité du chromate de sodium ([3]). L'injection est pratiquée par voie intrapéritonéale en solution aqueuse isotonique à la concentration en $NaVO_3$, $4\,H_2O$ de 0,5 mM % pour la souris et de 10 mM % pour le rat; l'écart entre ces concentrations est rendu nécessaire par la différence notable du comportement à l'égard du métavanadate de sodium des deux espèces éprouvées (1 mM de $NaVO_3$, $4\,H_2O$ représente 50,9 mg de vanadium).

Essais sur la Souris. — Aux doses supérieures à l'infraléthale, on observe une accélération précoce du rythme respiratoire de la souris, bientôt entrecoupé de hoquets; un quart d'heure après l'injection, la souris traverse une phase d'agitation qui cesse après un temps variable pour faire place à une prostration profonde; les globes oculaires s'opacifient; une débacle diarrhéique se manifeste. Les animaux appelés à succomber sombrent dans un coma silencieux; les animaux destinés à survivre sortent de leur torpeur en agitant d'abord leurs pattes postérieures, puis reprennent leur habitus normal; la récupération est progressive. On n'observe d'effets toxiques différés qu'aux doses inférieures à 0,30 mM/kg. Les essais ont porté sur 195 animaux; nous indiquons ci-dessous quelques résultats caractéristiques, ces résultats sont similaires de ceux obtenus par Dalhamn et coll. avec le métavanadate d'ammonium ([1]).

	Pourcentages de mortalité en :									
	heures.			jours.						
Doses (mM/kg).	1.	6.	12.	1.	2.	5.	10.	20.	25.	30.
0,18........	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,19........	0	7	7	7	20	20	20	33	40	40
0,25........	0	10	20	20	30	40	40	40	40	40
0,28........	0	0	10	20	40	50	60	70	70	70
0,35........	0	10	20	90	90	90	90	90	90	90
0,36........	10	30	40	80	90	100	100	100	100	100
0,37........	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Essais sur le Rat. — L'intoxication offre une analogie avec celle de la souris, mais sa vitesse est incomparablement plus grande. Les animaux

destinés à succomber, même aux doses léthales les plus faibles, s'effondrent dans les premières heures : dès la 2e heure, le taux des mortalités se fixe, exceptionnellement, à la 20e heure. On n'observe donc pas d'effets mortels différés, comme il est constant de le remarquer avec la souris, même aux doses voisines de la DL_{50}/24 h. La récupération est rapide. Les essais ont porté sur 220 animaux; les résultats de quelques séries sont rapportés ci-dessous, ils précisent ceux de Franck et Moxon ([2]).

Doses (mM/kg).	Pourcentages de mortalité en : heures.				jours.		
	1.	2.	6.	12.	1.	10.	30.
0,08	0	0	0	0	0	0	0
0,09	20	20	20	20	20	20	20
0,10	20	20	20	20	20	20	20
0,12	40	60	60	60	80	80	80
0,15	40	70	70	70	70	70	70
0,55	70	70	70	80	80	80	80
0,90	80	80	80	80	80	80	80
1,00	80	100	100	100	100	100	100

Discussion. — La toxicité élevée du métavanadate de sodium s'exprime bien par les données ci-dessous :

En mM/kg.	Souris.	Rat.
Dose maximale jamais mortelle	0,18	0,08
Temps de crise	25 jours	24 heures
DL_{50} en 24 h (K. et B.)	0,30	0,29
DL_{50} limite	0,26	0,29
Dose minimale toujours mortelle	0,36	1,00

Bien que les DL_{50} soient voisines et les symptomatologies comparables, l'allure des intoxications diffère : chez la Souris, aux doses voisines de la DL_{50}/24 h, l'intoxication progresse lentement, chez le Rat, même aux doses de 0,10 à 0,20 mM très inférieures à la DL_{50}, l'intoxication est rapide et les pourcentages de mortalité définitifs sont souvent atteints en moins de 12 h.

Chez la Souris, les doses toxiques de métavanadate de sodium sont voisines de celles de chromate de sodium, la symptomatologie des deux intoxications étant différente; pour le Rat, une certaine analogie se vérifie entre les effets toxiques du métavanadate de sodium et ceux du tungstate de sodium, le tungstène étant cependant moins agressif que le vanadium ([3]).

([1]) T. Dalhamn, S. Forssman et S. G. Sjöberg, *Acta Pharmacologica et Toxicologica*, 9, 1953, p. 11.

([2]) Franck et Moxon, *J. Pharm. exp. Thérap.*, 58, 1936, p. 454.

([3]) F. Caujolle, J. C. Godfrain, D. Meynier et Pham-Huu-Chanh, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2667.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique et Pharmacodynamie, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse.*)

SÉROLOGIE. — *Étude électrophorétique du sérum sanguin dans les bilharzioses humaines.* Note (*) de M. **Robert Deschiens** et Mlle **Jacqueline Bénex**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude électrophorétique du sérum sanguin dans 27 cas de bilharziose urinaire et dans six cas de bilharziose intestinale révèle des aspects particuliers du protéinogramme qui permettent une discrimination avec le protéinogramme des sujets normaux et des malades atteints de distomatose hépatique.

Nous avons montré antérieurement ([1]) que l'étude électrophorétique de protéinogrammes ayant pour origine le sérum sanguin de malades atteints de distomatose hépatique, à *Fasciola hepatica*, permettait de distinguer ces sérums de ceux de sujets normaux et de ceux de malades atteints d'hépatites ou de maladies infectieuses inflammatoires.

Dans cette Communication, nous comparons les protéinogrammes établis (appareil de « Jouan », solution tampon de Michaëlis, séparation électrophorétique sous une différence de potentiel de 160 V pendant 15 h, force ionique du tampon : 0,05 A, coloration au bleu de bromothymol) chez des sujets normaux, chez 36 malades distomiens et chez 33 malades bilharziens (bilharziose urinaire à *Schistosoma hæmatobium*, bilharziose intestinale à *S. mansoni*).

Les protéinogrammes (images et courbes électrophorétiques) des malades bilharziens fournissent des données homogènes et discriminatives : 1° albumines fortement et constamment diminuées; 2° le plus souvent, augmentation légère des α_1-globulines; 3° le plus souvent, forte augmentation des α_2-globulines; 4° β-globulines stables; 5° très forte augmentation des γ-globulines.

Le type du protéinogramme dans les bilharzioses apparaît comme nettement distinct du protéinogramme du sujet normal et du malade distomien. Dans le cadre des protéinogrammes des malades bilharziens, il ne semble pas possible de séparer la bilharziose urinaire et la bilharziose intestinale, les courbes étant pratiquement superposables. Du point de vue de l'hyperéosinophilie sanguine — habituellement contemporaine de l'évolution des bilharzioses — il ne ressort pas de différences directes du fait de l'ordre de grandeur de l'éosinophilie. Le tableau ci-après rend compte des constatations sous revue.

Il résulte des faits présentés que, sans vouloir conclure à une spécificité des protéinogrammes dans les bilharzioses urinaires et intestinales, une discrimination entre ces protéinogrammes, ceux des sujets normaux et ceux des malades distomiens peut être établie. Ces constatations peuvent conduire à un diagnostic sérologique différentiel des infestations para-

sitaires à helminthes et, éventuellement, à protozoaires; elles paraissent, en outre, susceptibles d'apporter des informations sur les modifications humorales provoquées par les parasites, en fonction des espèces ou des groupes parasitaires.

Chiffres exprimant les pourcentages d'albumines de α_1 et α_2-globulines, de β-globulines et de γ-globulines.

	Albumine.	α_1-globulines.	α_2-globulines.	β-globulines.	γ-globulines.	% Eosinophilie.
Sérum normal (Égyptien)......	61	3	7	13	16	1
Sérum de distomien.......	59	2	11	10	18	30
Sérum de bilharzien I.....	39	8	12	12	29	37
Sérum de bilharzien II....	45	4	15	13	23	3

(*) Séance du 24 octobre 1960.

([1]) R. DESCHIENS et J. BÉNEX, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1380.

(Institut Pasteur, Service de Parasitologie.)

A 15 h 45 l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 15.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 NOVEMBRE 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur ALBERT PÉRARD,

par M. **ANDRÉ DANJON**.

ALBERT PÉRARD naquit le 10 septembre 1880 à Neuilly-sur-Seine; son père, ancien polytechnicien, était un Lorrain de Sarreguemines qui avait opté pour la France en 1871.

La vie scientifique de notre regretté Confrère offre une remarquable unité : elle s'est écoulée tout entière au Pavillon de Breteuil, haut lieu de la métrologie, et elle a été consacrée à cette science austère « sans laquelle, écrit Charles Fabry, toutes les autres sciences où la connaissance s'exprime par des nombres manqueraient de base et risqueraient de s'effondrer dans l'à-peu-près ». Le métrologiste-né se reconnaissait en Albert Pérard à sa haute conscience, à ses dons d'expérimentateur scrupuleux, assez courageux pour s'imposer des épreuves en nombre surabondant avant d'annoncer un résultat.

Après de brillantes études, il avait été reçu en 1900 à l'École Polytechnique avec le n° 8. Cinq ans plus tard, il entrait comme assistant au Bureau International des Poids et Mesures. Adjoint en 1911, sous-directeur en 1931, il accédait en 1936 à la direction de ce grand établissement, où il succédait à Charles-Édouard Guillaume. Il fut admis à la retraite le 1er mai 1951, mais il ne détourna pas pour autant sa pensée des problèmes fondamentaux de la métrologie scientifique. Apôtre convaincu de l'uniformisation des unités de mesure, il ne cessa de militer en faveur du système métrique, ainsi que du système international d'unités dont il avait été l'un des principaux promoteurs.

Albert Pérard avait fait son apprentissage de métrologiste sous la direction de J. René Benoit, lequel avait collaboré à la mesure du mètre en longueurs d'onde, d'abord avec Michelson (1892-1893), puis avec Fabry et Buisson (1906). De là, sans doute, la place considérable occupée par les

méthodes interférentielles dans l'œuvre de notre Confrère, mais aucune des méthodes de la métrologie classique ne lui était étrangère, et l'on ne peut en citer aucune qui n'ait bénéficié de ses recherches personnelles. C'est ainsi qu'il mit au point une méthode expéditive originale pour la réduction des nombreuses valeurs numériques obtenues au cours d'un étalonnage complet, celui d'une règle divisée par exemple; cette méthode, qui s'étend à des comparaisons entre grandeurs quelconques croissant en progression arithmétique se répandit rapidement dans tous les grands laboratoires nationaux où son emploi se traduisit par une économie de temps considérable.

C'est surtout après 1910, époque où apparurent les calibres d'épaisseur de Johansson, qu'Albert Pérard se fit connaître comme un spécialiste de la métrologie des longueurs. Ces calibres sont des parallélépipèdes rectangles en acier, terminés par des faces parfaitement dressées, polies et parallèles deux à deux. Si l'on met deux de ces étalons en contact, ils adhèrent entre eux, ce qui permet de réaliser des cales d'épaisseurs très variées et très bien déterminées. La mesure des calibres de plus de 10 mm pouvait se faire très simplement à l'aide du comparateur classique, grâce à une méthode mise au point par Pérard et Maudet, mais pour obtenir avec la même précision relative l'épaisseur des calibres de moins de 10 mm, il fallait recourir à des méthodes optiques. Albert Pérard place l'étalon entre les lames désargentées d'un interféromètre de Pérot et Fabry. Il vérifie l'hypothèse sur laquelle repose l'emploi des calibres superposables, à savoir la très faible épaisseur de la couche lubréfiante qui en recouvre les faces : 0,01 à 0,02 μ seulement. Il mesure le changement de phase subi par les diverses radiations utilisées lorsqu'elles se réfléchissent sur l'acier. Plus tard, il étend cette méthode à la mesure des calibres à bouts sphériques dont il détermine les déformations par contact. A l'occasion de ces recherches, il apporte à la détermination des excédents fractionnaires, considérée alors comme très laborieuse, un perfectionnement qui la rend quasi instantanée.

En 1921, Albert Pérard construisait un petit interféromètre industriel, bientôt suivi d'un second qui permettait la mesure d'étalons de 20 cm, puis d'un grand comparateur industriel pouvant recevoir des étalons de 1,20 m. Il se proposait de reprendre sur le même principe la mesure du mètre en longueurs d'onde, lorsque la guerre de 1939 éclata.

Ces travaux d'une grande importance pour la normalisation industrielle devaient avoir aussi d'importantes conséquences pour la métrologie scientifique. Albert Pérard se trouva tout naturellement conduit à comparer entre elles les diverses radiations, dites monochromatiques, utilisables en interférométrie, et à rechercher systématiquement les mieux définies d'entre elles. La raie rouge du cadmium émise par la lampe de Michelson fournit des anneaux d'interférence mesurables avec précision pour des différences de marche de l'ordre de 25 cm, mais elle est d'un emploi délicat, et de faible durée. Les sources usuelles, tubes à mercure ou au néon, se manient plus

aisément, mais elles fournissent des raies multiples ou qui se renversent, et ne peuvent convenir lorsque la longueur à mesurer dépasse quelques centimètres. Comme l'emploi abusif de telles lampes tendait à se généraliser en métrologie, Albert Pérard entreprend une longue série de mesures, pour déterminer la correction, fonction de l'ordre d'interférence, qu'il faut appliquer à l'excédent fractionnaire calculé à l'aide des longueurs d'ondes obtenues sur de petits parcours. L'erreur commise sur l'excédent fractionnaire, qu'on a appelée l'effet Pérard, varie d'une manière très compliquée avec la différence de marche, ainsi, du reste, que la visibilité des franges. Il est probable que la nature et l'état de la lampe interviennent également dans ce phénomène complexe.

Après avoir étudié sous ce rapport le mercure, l'hélium, le néon, le krypton, le xénon, le cadmium, soit au total une trentaine de raies, Albert Pérard refuse à la plupart d'entre elles toute valeur pour la métrologie de très haute précision; il ne retient, en plus du cadmium déjà reconnu par Michelson, que le krypton, auquel il ajoute, mais seulement comme étalon secondaire, en raison de sa luminosité, la raie verte du néon. Ces recherches sont bien antérieures à la découverte des méthodes permettant la séparation des isotopes. Ainsi s'explique l'omission de la raie orangée du krypton dans la liste établie par notre Confrère, qui mentionne seulement les raies jaune vert et jaune de cet élément. La raie orangée du krypton 84, puis celle du krypton 86 apparaissent dans les publications du Comité International des Poids et Mesures, sur la suggestion de M. Engelhard, entre les deux sessions de 1953 et de 1957 du Comité Consultatif pour la Définition du Mètre. Notre Confrère n'en a pas moins le mérite d'avoir distingué le krypton, 30 ans auparavant, comme la meilleure source de radiations monochromatiques.

On trouve, dans un Mémoire de Babinet paru en 1827, l'idée d'utiliser comme étalon naturel la longueur d'onde d'une radiation lumineuse déterminée, au lieu de la longueur d'une règle en platine qu'on ne saurait reconstituer en cas de destruction; mais le passage à la pratique demanda près d'un siècle et demi. Cette idée, utopique au temps de Babinet, prit corps lorsqu'on constata que les mesures du mètre en longueurs d'onde faites indépendamment par deux groupes d'observateurs s'accordaient entre elles à quelques unités près du 8e ordre, alors que la mesure des règles au comparateur ne se faisait qu'à 2.10^{-7} près. Dans une étude publiée en 1927, 100 ans exactement après le Mémoire de Babinet, Albert Pérard fait le tour de ce problème de métrologie fondamentale. Il rappelle la nature complexe de la plupart des raies spectrales intenses, puis il attire l'attention sur les causes multiples qui peuvent altérer la longueur d'onde : champ magnétique, pression, intensité du courant dans la lampe, effet Doppler-Fizeau dû au déplacement des atomes, renversement, etc. A son avis, toute décision devait être ajournée jusqu'à ce qu'une étude complète de ces phénomènes ait été faite. Il concluait en ces termes : « Du moins, avec une longueur

d'onde, mieux qu'avec tout étalon matériel, les variations seraient parfaitement définies; une fois bien connues, elles resteraient prévisibles et évaluables en toute précision. » L'avenir devait confirmer de point en point la justesse de cette remarque, qui prend aujourd'hui, après 33 ans, figure de prophétie. En effet, la XIe Conférence Générale des Poids et Mesures, qui s'est tenue à Paris récemment, a décidé de rapporter désormais le mètre à la longueur d'onde d'une radiation émise par l'atome de krypton 86 entre deux niveaux spécifiés, les mesures étant réduites au vide, à une intensité nulle du courant d'excitation, et à l'atome émetteur au repos. Conformément au vœu d'Albert Pérard, les corrections nécessaires ont été soigneusement déterminées, notamment au Pavillon de Breteuil, où il avait su entretenir la grande tradition des fondateurs de l'interférométrie de haute précision.

Il y aurait encore beaucoup à dire sur les autres aspects de son œuvre en métrologie. La comparaison des étalons de mesure électriques, confiée au Bureau International, a été organisée par Albert Pérard; il a travaillé personnellement aux expériences sur les ohms étalons. Si l'uniformité des mesures électriques est assurée aujourd'hui dans le monde à un haut degré de précision, on le doit à l'application aux grandeurs électriques des principes dûment éprouvés de la métrologie.

Comme plusieurs de nos confrères, Albert Pérard fut affecté pendant la première guerre mondiale à une section de repérage par le son. En 1940, il commandait l'ensemble des batteries de repérage avec le grade de lieutenant-colonel. Son fils Jacques fut tué en Alsace à la fin de la seconde guerre mondiale.

Élu en 1943 dans la Section des Académiciens libres, il se montra toujours fort assidu à nos séances, comme à celles du Bureau des Longitudes, auquel il appartint d'abord comme correspondant en 1935, puis comme membre titulaire en 1956, et comme président pour les années 1959-1960. Très alerte, l'esprit toujours en éveil, il continuait à s'informer méthodiquement des progrès de la science dont il s'entretenait volontiers avec ses confrères. Il fut président de la Société Française de Physique et de la Société Astronomique de France. La retraite n'avait pas mis fin à son activité : il assistait aux séances du Comité International des Poids et Mesures et de ses Comités Consultatifs, où ses avis étaient écoutés en raison de l'expérience et de la sagesse dont ils étaient empreints. En 1954, notre président Maurice de Broglie lui demanda de le suppléer à la présidence des séances de travail de la Xe Conférence Générale des Poids et Mesures. Deux ans plus tard, en 1956, il présida la 1re Conférence Générale des États Membres de l'Organisation internationale de Métrologie légale. Enfin, il était, depuis 1947, président du Bureau National Scientifique et Permanent des Poids et Mesures de France.

La fin de sa vie fut attristée par la mort de Mme Pérard, et, quelques mois plus tard, par les premières atteintes du mal qui devait l'emporter. Nous le vîmes encore à nos séances pendant quelque temps, mais, vers la

fin du printemps, sa santé déclina au point de lui interdire ces contacts avec le monde scientifique auxquels il attachait tant de prix. Il se retira alors à Valence, chez l'une de ses filles, Mme Rioufol, et c'est là qu'il s'est éteint le 21 octobre dernier. La XIe Conférence Générale des Poids et Mesures lui avait adressé le 11 octobre un télégramme de vœux auquel il ne put répondre : dix jours plus tard, il touchait au terme d'une longue vie consacrée au service de la science. A ses enfants et petits-enfants, nous adressons l'expression de notre profonde sympathie.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

La **Société géologique de France** fait hommage à l'Académie, pour ses archives, de diverses pièces manuscrites provenant de **Adolphe d'Archiac**, qui fut Membre de la Section de Minéralogie, et de **Jules Marcou**, explorateur de certaines régions de l'Amérique.

MM. **Henri Moureu** et **Alfred Fessard** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, parmi les Académiciens libres, par la mort de M. *Maurice de Broglie.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Robert Courrier** :

La sensation crée la vie, par Charles Léopold Mayer.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Anton Bilimovitch. *Diferencijalni elementi geometriske teorije neanalititchkhikh funkcija* (*Sur la géométrie différentielle d'une fonction non analytique*). [Ce Mémoire constitue le développement de Notes parues dans les *Comptes rendus* (1).]

2° Albert Richer. *Pyrolyse de la calcite et de la dolomie dans l'azote et le gaz carbonique et recarbonatation des oxydes obtenus.* (Ce Mémoire constitue le développement de Notes parues dans les *Comptes rendus.*)

3° Commissariat à l'énergie atomique. *Mesure absolue de l'activité des émetteurs* β *au compteur* 4π, par Yves Le Gallic (Thèse, Paris).

4° Id. *Extraction du plutonium par formation de sels insolubles*, par Michel Ganivet (Thèse, Paris).

5° Clément Jacquiot et divers. Une série de tirages à part de leurs travaux de recherches forestières.

6° Académie des sciences de l'U.R.S.S. Edouard Makarovitch Mourzaev, Vladimir Vladimirovitch Obroutchev et Georgii Evgen'evitch Riaboukhin. *Vladimir Athanas'evitch Obroutchev. Jizn' i dejatel'nost'* (*Biographie et activités*).

7° Trans-antarctic expedition 1955-1958. *Scientific Reports*, n° 2 : *A gravity traverse of Antarctica*; n° 3 : *Seismic soundings across Antarctica*; n° 3 : *Tides at Shackleton, Weddell sea*, by J. G. D. PRATT.

8° Comité international de la détergence. Commission internationale de terminologie. *Classement des agents de surface.*

COMMISSIONS, DÉLÉGATIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **PAUL MONTEL**, **MAURICE FRÉCHET**, **ROGER BRARD**, pour la Division des sciences mathématiques et physiques, **JACQUES DUCLAUX**, **ALBERT PORTEVIN**, **RENÉ FABRE**, pour la Division des sciences chimiques et naturelles, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de savants susceptibles d'être élus à la place d'Associé étranger vacante par la mort de M. *Wander Johannes de Haas*.

L'**ACCADEMIA NAZIONALE DEI XL** et la **SOCIETA CHIMICA ITALIANA** informent l'Académie de la Cérémonie qui aura lieu à Rome, le 14 décembre 1960, à l'occasion du centenaire de « la loi des atomes » formulée par **STANISLAO CANNIZZARO** au Congrès de Karslruhe, et invitent l'Académie à s'y faire représenter. M. **GEORGES CHAUDRON** est désigné.

(1) 237, 1953, p. 694; 247, 1958, p. 1954; 250, 1960, p. 805.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les propriétés périodiques des fonctions.* Note de M. **Paul Montel**.

1. La propriété des fonctions généralement utilisée dans la notion de périodicité est celle de la conservation de la valeur de la fonction lorsqu'on ajoute à la variable une constante ω appelée période. La fonction est dite périodique de période ω.

D'autres propriétés peuvent aussi être employées comme l'a fait M. J. Anastassiadis dans un travail récent pour la croissance et la convexité (1).

Nous supposerons dans la suite qu'il s'agit de fonctions réelles et continues de la variable réelle x, définies pour toute valeur de x, ce qu'on peut toujours obtenir en attribuant à la fonction une valeur constante en dehors de son intervalle de définition.

Nous dirons que la fonction $f(x)$, réelle et continue, est *périodiquement croissante* de période ω si l'on a

$$\Delta_\omega f = f(x+\omega) - f(x) \geqq 0.$$

Si $\Delta_\omega f \leqq 0$, nous dirons que la fonction est *périodiquement décroissante.* Une fonction périodiquement croissante de période ω est périodiquement décroissante de période $-\omega$.

Théorème. — *Une fonction périodiquement croissante de période ω et périodiquement décroissante de période ω' est une constante si le rapport ω'/ω est positif et irrationnel et une fonction périodique si ce rapport est positif et rationnel.*

Si les inégalités deviennent des égalités, on retrouve un résultat connu.

2. Nous dirons que la fonction $f(x)$ est *périodiquement convexe* de période ω si l'on a

$$\Delta^2_{\omega^2} f = f(x+2\omega) - 2f(x+\omega) + f(x) \geqq 0.$$

Si $\Delta^2_{\omega^2} f \leqq 0$, nous dirons que la fonction est *périodiquement concave.* On peut dire aussi que la pente de la corde $(x, x+\omega)$ est périodiquement croissante de période ω si la fonction est périodiquement convexe et périodiquement décroissante de période ω si la fonction est périodiquement concave.

THÉORÈME. — *Si, pour la fonction, la pente de toute corde* $(x, x+\omega)$ *est périodiquement croissante de période* $\omega > 0$ *et périodiquement décroissante de période* $\omega' > 0$ *et, si, inversement, toute corde* $(x, x+\omega')$ *a une pente périodiquement décroissante de période* ω *et croissante de période* ω', *et si le rapport* ω'/ω *est irrationnel, la fonction est linéaire à coefficients constants.*

Ces conditions s'expriment par les inégalités

$$\Delta^2_{\omega^2} f \geqq 0, \qquad \Delta^2_{\omega\omega'} f \leqq 0, \qquad \Delta^2_{\omega'^2} f \geqq 0.$$

Plus généralement, si la suite

$$\Delta^p_{\omega^p} f, \quad \Delta^p_{\omega^{p-1}\omega'} f, \quad \ldots, \quad \Delta^p_{\omega'^p} f$$

ne présente que des variations fixes, $f(x)$ est un polynome de degré $p-1$ à coefficients constants lorsque ω'/ω est irrationnel et à coefficients périodiques de même période si ce rapport est rationnel. Si un terme de la suite est toujours nul, on peut lui attribuer un signe arbitraire. Lorsque les termes extrêmes sont nuls, il en est de même des termes intermédiaires et l'on retrouve un résultat connu (2).

3. Substituons aux périodes ω, ω', deux groupes de p périodes ω_i, ω'_i $(i = 1, 2, \ldots, p)$, les rapports ω'_i/ω_i étant irrationnels. On obtient le même résultat avec la suite des différences d'ordre p relatives à des périodes dont les indices sont tous différents. Le cas où les termes extrêmes $\Delta^p_{\omega_1\omega_2\ldots\omega_p} f$ et $\Delta^p_{\omega'_1\omega'_2\ldots\omega'_p} f$ sont nuls et les rapports ω'_i/ω_j sont irrationnels est connu (3).

4. On peut construire des fonctions périodiquement croissantes pour une suite de périodes finie ou dénombrable sans être croissantes et de même des fonctions non convexes mais périodiquement convexes pour les périodes d'une telle suite. On peut établir le

THÉORÈME. — *Une fonction est croissante (ou convexe) si elle est périodiquement croissante (ou convexe) pour une suite de périodes dont une limite est nulle.*

(1) *Définition des fonctions eulériennes par des équations fonctionnelles* (*Mémorial des Sciences mathématiques*, 1961).

(2) P. MONTEL, *Prace Matematyczno-Fizyczne*, 1936, p. 315-329.

(3) P. MONTEL, *Ann. Soc. Polon. Math.*, 21, 1948, p. 99-106.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur la mesure non archimédienne effective sur une tribu de Boole arbitraire.* Note (*) de M. **Otton-Martin Nikodým**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

1. Par une *tribu* (treillis de Boole, corps de Boole) nous entendons un ordre partiel qui est un treillis distributif et complémentaire.

Soit F un corps linéairement ordonné qui contient, par isomorphisme, tous les nombres rationnels. Par l'*extension hilbertienne* $H(F)$ *de* F on peut comprendre, d'une manière intuitive, le corps dont les éléments sont des quotients P/Q de polynomes dont les coefficients appartiennent à F.

(1) $a_0 x^0 + a_1 x^1 + \ldots + a_n x^n / b_0 x^0 + b_1 x^1 + \ldots + b_m x^m$, où $b_m \neq 0$, $m \geq 0$, $n \geq 0$.

L'égalité des éléments, $P/Q = P'/Q'$ est définie par $P.Q' = P'.Q$ et le zéro par $O = 0.x^0/1.x^0$. (1) s'appelle « positif » lorsque $a_n/b_m > 0$ et, $P/Q < P'/Q'$ veut dire que $P'/Q' = P/Q$ est positif. Si l'on pose $\xi = 1x^0/0.x^0 + 1x^1 \rightarrow 1/x$, on voit que $O < \xi < ax^0/1.x^0$ pour tout $a \in F$, $a > 0$. Le type logique de $H(F)$ *diffère de celui de* F, mais il existe une opération — et — ordre isomorphisme $\mathfrak{J}$ entre F et une partie de $H(F)$, défini par $\mathfrak{J} a = ax^0/1x^0$ pour tout $a \in F$. Le corps $H(F)$ est non archimédien ([1]).

2. Soit T une tribu dont les éléments sont des sous-ensembles d'une variété arbitraire V. Nous supposons que l'élément nul de la tribu T est l'ensemble vide $\emptyset$ et que l'élément-unité de T est V. L'ordre sur T est défini comme la relation d'inclusion des ensembles. Supposons que $p \in V$, mais $(p) \bar{\in} T$. La plus petite tribu $\{T, (p)\}$ qui contient T et (p) se compose de tous les ensembles $a + (p)$, $a - (p)$ où $a \in T$. Les éléments de $\{T, (p)\}$ qui n'appartiennent pas à T ont la forme $a + (p)$ où $p \bar{\in} a$, ou bien $a - (p)$ où $p \in a$.

3. Soit F un corps linéairement ordonné. Supposons que T admet une mesure finiment additive $\mu(a)$, $[\mu(a + b) = \mu(a) + \mu(b)$ pour tous $a, b \in T$ avec $a, b = \emptyset]$, qui soit non négative et *effective*, c'est-à-dire : si $\mu(a) = 0 \in F$, on a $a = \emptyset \in T$.

Définissons $M(A)$ pour tout $A \in \{T, (p)\}$ de la manière suivante : si $A \in T$ on pose $M(A) = \mathfrak{J}\mu(A)$; si $A = a + (p)$, $(p \bar{\in} T)$, on pose $M(A) = \mathfrak{J}\mu(A) + \xi$ et, si $A = a - (p)$, $(p \bar{\in} T)$, on pose $M(A) = \mathfrak{J}\mu(A) - \xi$. On a $M(A) \in H(F)$, $M((p)) = \xi$ et l'on démontre que $M(A)$ est une mesure finiment additive, non négative et effective. Nous appelons M *mesure étendue de* μ, *par* p.

4. En partant d'une tribu donnée T et d'un corps donné F, nous allons étendre T par adjonction itérée des points de V et, en même temps, construire les extensions hilbertiennes itérées de F. On en obtient une suite transfinie de corps de plus en plus larges, dont le type logique est de plus en plus élevé. Pour être d'accord avec le principe de types logiques de B. Russell, nous allons appliquer un artifice que nous avons déjà utilisé dans le travail cité plus haut.

5. Soit W un ensemble d'éléments quelconques dont le nombre cardinal est suffisamment grand. Arrangeons W dans une suite bien ordonnée [2]

(2) $$w_1, \quad w_2, \quad \ldots, \quad w_\alpha, \quad \ldots.$$

Soit

(3) $$\varphi_1, \quad \varphi_2, \quad \ldots, \quad \varphi_\alpha, \quad \ldots$$

un bon ordre composé de tous les corps linéairement ordonnés dont les domaines sont des sous-ensembles de W.

Soit

(4) $$p_1, \quad p_2, \quad \ldots, \quad p_\beta, \quad \ldots$$

un bon ordre de tous les éléments de V, dont le type ordinal est minimal. Nous allons définir, par induction, les tribus $T_1, T_2, \ldots, T_\delta, \ldots$ et des corps linéairement ordonnés $F_1, F_2, \ldots, F_\delta, \ldots$ de la manière suivante :

Soit T_1 la tribu donnée dont les éléments sont des sous-ensembles de V, comme dans $N_0 = 2$ et, soit F le corps donné linéairement ordonné comme dans $N_0 = 3$. Prenons une $1 \rightarrow 1$ correspondance $\mathfrak{K}$ entre les éléments de F et des éléments de W et définissons par cette correspondance les opérations sur $\mathfrak{K}(F)$. Par exemple, nous définissons $\mathfrak{K}(r) + \mathfrak{K}(s)$ où $r, s \in F$ par $\mathfrak{K}(r) + \mathfrak{K}(s) = \mathfrak{K}(r + s)$. Nous définissons $F_1 = \mathfrak{K}(F)$. Le corps F_1 se trouve parmi (3). T_1 admet une mesure effective prise de F_1 [ceci par ($\mathfrak{K}$)].

Soit δ un nombre ordinal > 1 et supposons qu'on ait déjà construit les tribus $T_1, T_2, \ldots, T_\delta$, et les corps $F_1, F_2, \ldots, F_{\delta'}$ pour tous $\delta' < \delta$. Nous supposons que les éléments de $T_{\delta'}$ sont des sous-ensembles de V et que les éléments de $F_{\delta'}$ sont des éléments de (2). Nous supposons que $T_{\delta'}$ admet une mesure $\mu_{\delta'}$ non négative, additive et effective prise de $F_{\delta'}$, et que $\mu_{\delta'}$ est une extension de $\mu_{\delta''}$ pour $\delta'' < \delta'$.

Nous supposons que chaque $F_{\delta'}$ est une extension des $F_{\delta''}$ ($\delta'' < \delta'$) avec conservation de l'ordre et des opérations algébriques et que chaque $T_{\delta'}$ est une extension des $T_{\delta''}$ avec conservation de l'ordre et des opérations sur les ensembles. Soit δ un ordinal limite. Dans ce cas, définissons :

$$T_\delta = \bigcup_{\delta' < \delta} T_{\delta'}, \qquad F_\delta = \bigcup_{\delta' < \delta} F_{\delta'}.$$

On voit que T_δ admet une mesure effective dans F_δ. Soit $\delta = \delta' + 1$. Soit p_δ le point de (4) avec le plus petit indice et tel que $p_\delta T \overline{\in} T_{\delta'}$. Définissons $T_\delta = \{ T_{\delta'}, (p_{\delta'}) \}$. Considérons le corps $H(F_{\delta'})$ et construisons

sur $\{ T_{\delta'}, (p_{\delta'}) \}$ la mesure $M_{\delta'}$ étendue de $\mu_{\delta'}$ par p_{δ}. Les valeurs de M_{δ} appartiennent à $H(F_{\delta'})$. Cela étant fait, trouvons parmi (3) le corps avec le plus petit indice α, tel que φ_α soit ordre — et — opération isomorphe avec $H(F_{\delta})$, mais aussi tel que les opérations et ordre dans $F_{\delta'}$ soient conservées dans φ_α. Un tel corps existe, on peut en avoir un exemple, en prenant une correspondance arbitraire $1 \rightarrow 1$ parmi $H(F_{\delta'}) - \mathfrak{J}_{\delta'} F_{\delta}$ et les éléments de (2) qui n'étaient pas déjà utilisés. Ceci est possible, puisque la puissance de W est suffisamment grande. Le corps φ_α trouvé sera désigné par F_{δ}. On voit que T_{δ} admet une mesure effective μ_{δ} prise de F_{δ} et que cette mesure est la prolongation de la mesure $\mu_{\delta'}$.

Le procédé inductif finit quand tous les points de V sont épuisés. Nous définissons

$$\bar{F} = \bigcup_{\delta} F_{\delta}, \qquad \bar{T} = \bigcup_{\delta} T_{\delta}.$$

T est une tribu contenant tous les ensembles (p) où $p \in V$ et admet une mesure $\bar{\mu}$ effective dans $\bar{F}$.

6. $\bar{T}$ est une sous-tribu de la tribu $\bar{\bar{T}}$ de tous les sous-ensembles de V. Nous avons démontré, dans le travail cité ([1]) que la mesure $\bar{\mu}$ peut être prolongée (par isomorphisme) sur $\bar{\bar{T}}$ entier de manière qu'elle reste non négative. Soit $\bar{\bar{\mu}}$ une telle mesure. Comme $\bar{\bar{\mu}}$ est positive sur tout (p) et, comme chaque sous-ensemble de V, non vide, contient au moins un point, la mesure $\bar{\bar{\mu}}$ est effective sur $\bar{\bar{T}}$. Nous avons démontré que si T_1 admet une mesure effective, il en est de même pour $\bar{\bar{T}}$.

Ceci donné, prenons une tribu S arbitraire de sous-ensembles de V, contenant $\emptyset$ et V, et commençons avec la tribu T_1 dont les seuls éléments sont $\emptyset$ et V. Elle admet la mesure effective dans le corps de tous les nombres rationnels, par exemple $\mu(V) = 1$, $\mu(\emptyset) = 0$. Par conséquent, $\bar{\bar{T}}$ admet une mesure effective, donc aussi S.

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que des tribus dont les éléments sont des sous-ensembles d'une variété arbitraire V. Soit maintenant R une tribu abstraite. Comme l'on sait qu'il existe une représentation isomorphe de R par une tribu convenable dont les éléments sont des ensembles, le théorème suivant se trouve établi :

Théorème. — *Si R est une tribu arbitraire abstraite ou construite, il existe un corps G linéaire ordonné tel que R admet dans G une mesure non négative, finiment additive et effective.*

Ce théorème fut déjà énoncé (sans démonstration) par l'auteur ([3]).

(*) Séance du 7 novembre 1960.

([1]) Concernant une définition précise de $H(F)$, *cf.* O.-M. Nikodým, *Rend. di Padova*, 26, 1956, p. 232-327 où l'algèbre des corps est entièrement refondée.

([2]) Concernant les nombres ordinaux et cardinaux, *voir* O.-M. Nikodým et S. Nikodým, *Rend. dei Lincei*, 8e série, 17, 1959, p. 334-339.

([3]) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1695.

(*Kenyon College, Gambier, Ohio, U. S. A.*)

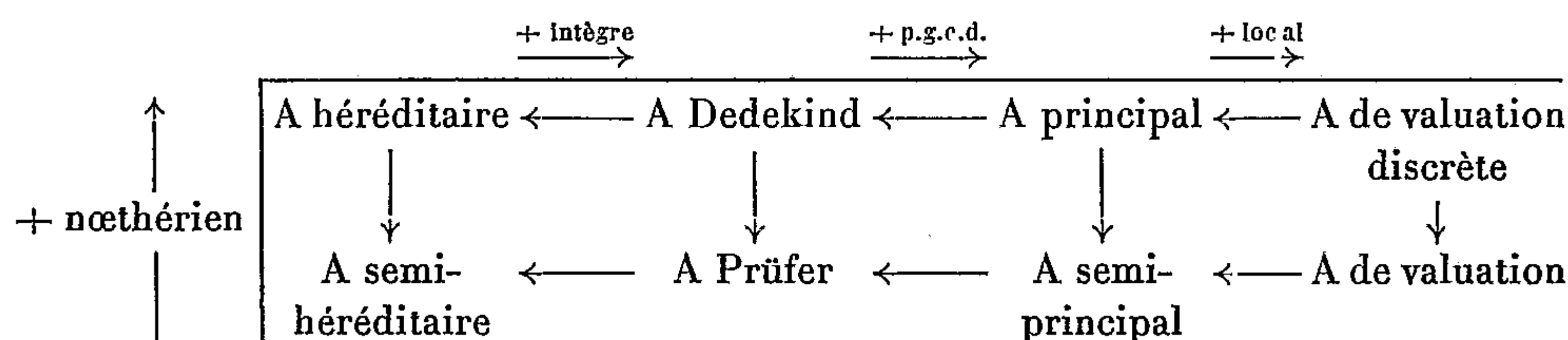
ALGÈBRE. — *Sur les anneaux semi-principaux ou de Bezout.* Note (*) de M. **Marcel Chadeyras**, présentée par M. René Garnier.

Étude des anneaux intègres où tout idéal de type fini est principal.

(Par intègre, nous entendons commutatif, avec élément unité et sans diviseur de o; par semi-local, nombre fini d'idéaux maximaux.)

1. *Définition et propriétés.* — Un anneau A sera dit semi-principal s'il est intègre et si tout idéal de type fini est principal.

Ceci équivaut à : A est intègre et deux éléments quelconques ont un p. g. c. d. donné par l'identité de Bezout :



Ce diagramme nous pousse à adopter le terme « semi-principal ». Certaines propriétés ci-dessous figurent dans ([2]).

Pour que A soit principal il faut et il suffit qu'il soit nœthérien et semi-principal. Pour que A soit semi-principal il faut et il suffit que ce soit un anneau de Prüfer avec p. g. c. d. Pour que A soit de valuation il faut et il suffit qu'il soit semi-principal et local.

Soit φ un homomorphisme d'anneaux : $A \to B$. Si dans A, tout idéal de type fini est principal, il en est de même dans $\varphi(A)$. En particulier, si $\mathfrak{p}$ est idéal premier de A semi-principal, $A/\mathfrak{p}$ est semi-principal.

La propriété d'être semi-principal se transmet aux anneaux de fractions relatifs à un système multiplicatif. D'où si A est semi-principal et si K est son corps des fractions, l'ensemble des anneaux de valuation de K contenant A est identique à celui des $A_{\mathfrak{p}}$ où $\mathfrak{p}$ est idéal premier de A. Si $\mathfrak{m}$ est idéal premier d'un anneau A semi-principal, les idéaux primaires contenus dans $\mathfrak{m}$ sont emboîtés. On remarque que la chaîne des idéaux primaires contenus dans une intersection d'idéaux premiers possède un plus grand élément qui est premier. Et l'on peut parler d'un « arbre » des idéaux primaires.

2. *Exemples d'anneaux semi-principaux.* — Proposition. — *Soient* A *un anneau semi-local et intègre, et* P *un* A-*module projectif de type fini. Alors* P *est libre.*

Cette propriété généralise une propriété connue dans le cas où A est nœthérien. Elle sera montrée à l'aide des lemmes suivants :

LEMME 1. — *Soient* A *un anneau commutatif à élément unité,* Ω *son spectre maximal et* L *un* A-*module libre de type fini. Il y a équivalence de :*

1° $y_1, y_2, \ldots, y_n$ *forment une base de* L *sur* A;

2° $\forall\, \mathfrak{m} \in \Omega$, *les classes* $\bar{y}_1 = y_1 + \mathfrak{m}L$, $\bar{y}_2, \ldots, \bar{y}_n$ *forment une base de* $L/\mathfrak{m}L$ *sur* $A/\mathfrak{m}$.

LEMME 2 (Serre). — *Soient* A *un anneau intègre,* P *un* A-*module projectif de type fini. Alors* $[P/\mathfrak{m}P : A/\mathfrak{m}]$ *est indépendant de* $\mathfrak{m} \in \Omega$.

Soient donc $\mathfrak{m}_1, \ldots, \mathfrak{m}_n$ les idéaux maximaux de A. Comme P est projectif, il est facteur direct d'un module libre L de type fini : $L = P \oplus P'$. D'où $L/\mathfrak{m}_i L = P/\mathfrak{m}_i P \oplus P'/\mathfrak{m}_i P'$.

Chacun des facteurs est un espace vectoriel sur $A/\mathfrak{m}_i$. Soient $(\bar{x}^i_1, \ldots, \bar{x}^i_q)$ et $(\bar{x}^i_{q+1}, \ldots, \bar{x}^i_r)$ des bases respectives. Le nombre d'éléments de ces bases est indépendant de $\mathfrak{m}_i$, par le lemme 2.

Un lemme de Serre montre l'existence, pour tout $j = 1, 2, \ldots, r$ de

$$y_j \begin{cases} \in P & \text{pour } j = 1, \ldots, q; \\ \in P' & \text{pour } j = q+1, \ldots, r \end{cases} \quad \text{tel que } \bar{x}^i_j = y_j + \mathfrak{m}_i L.$$

Le lemme 1 montre alors que $(y_1, \ldots, y_r)$ est une base de L, donc que $(y_1, \ldots, y_q)$ est une base de P.

THÉORÈME. — *Les propriétés suivantes sont équivalentes :*

a. A *est un anneau de Prüfer semi-local;*

b. A *est semi-principal et semi-local;*

c. A *est intersection d'un nombre fini d'anneaux de valuation d'un même corps.*

Pour cela, outre ce qui précède, on utilise le résultat suivant (5) :

Soient $A_1, A_2, \ldots, A_n$ des anneaux de valuation d'un corps K, sans relation d'inclusion entre eux, et dont les idéaux maximaux respectifs sont $\mathfrak{m}_1, \ldots, \mathfrak{m}_n$.

On pose

$$B = \bigcap_i A_i \quad \text{et} \quad \mathfrak{p}_i = B \cap \mathfrak{m}_i.$$

Alors les $\mathfrak{p}_i$ sont les idéaux maximaux de B, K est son corps des fractions et $A_i = B_{\mathfrak{p}_i}$.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) CARTIER, *Rationalité des diviseurs en Géométrie algébrique* (*Bulletin de la S. M. F.*, III, 1958).

(2) JAFFARD, *Les systèmes d'idéaux*, Dunod, Paris, 1960.

(3) SERRE, *Modules projectifs et espaces fibrés à fibre vectorielle*, Séminaire Dubreil, 1957-1958.

(4) ZARISKI-SAMUEL, *Commutative algebra*, 1958, 1960.

(5) *Cf.* BOURBAKI, *Algèbre commutative*.

(*Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Remarque sur les problèmes aux limites pour opérateurs paraboliques.* Note (*) de MM. **Jacques-Louis Lions** et **Enrico Magenes**, transmise par M. Jacques Hadamard.

Extension au cas parabolique de certains de nos résultats sur les problèmes aux limites pour opérateurs elliptiques [1].

Soient A_0 et A_1 deux espaces de Hilbert, $A_0 \subset A_1$, l'injection de A_0 dans A_1 étant continue. Soit X un opérateur autoadjoint strictement positif dans A_1 tel que D (X) (domaine de X) $= A_0$. On pose alors [2] $A_0^{1-\theta} A_1^{\theta} = D(X^{1-\theta})$, $0 < \theta < 1$, espace qu'on munit de la norme (hilbertienne) du graphe.

Soit Ω un ouvert borné de R^n, de frontière Γ, variété indéfiniment [3] différentiable, de dimension $n-1$, Ω étant d'un seul côté de Γ; on pose $Q = \Omega \times]0, T[$, $x \in \Omega$, $(x, t) \in Q$; $\Sigma = \Gamma \times [0, T]$. On désigne par $H^0(\Omega)$ l'espace des (classes de) fonctions de carré sommable sur Ω pour dx [de même façon $H^0(Q)$ pour $dx\,dt$] et par $H^m(\Omega)$ (m entier > 0) l'espace des (classes de) fonctions $u \in H^0(\Omega)$ avec $D^p u \in H^0(\Omega)$, $|p| \leq m$ [4], muni de la structure hilbertienne habituelle. On définit $H^\alpha(\Omega)$, α *réel* > 0, à l'aide de $H^{(1-\theta)m}(\Omega) = (H^m(\Omega))^{1-\theta}(H^0(\Omega))^{\theta}$ [5]. De même pour $H^\alpha(\Gamma)$ et $H^\alpha(\Sigma)$. Si $H_0^\alpha(\Omega) =$ adhérence dans $H^\alpha(\Omega)$ du sous-espace des fonctions indéfiniment différentiables à support compact dans Ω, alors $H^{-\alpha}(\Omega) =$ dual de $H_0^\alpha(\Omega)$. Si E est un espace de Hilbert, on définit de même $H^\alpha(0, T; E)$ et l'on pose, pour α et β réels ≥ 0 :

$$H^{\alpha,\beta}(Q) = H^0(0, T; H^\alpha(\Omega)) \cap H^\beta(0, T; H^0(\Omega)),$$
$$H^{\alpha,\beta}(\Sigma) = H^0(0, T; H^\alpha(\Gamma)) \cap H^\beta(0, T; H^0(\Gamma)),$$

$H_0^{\alpha,\beta}(Q)$ [resp. $H_0^{\alpha,\beta}(\Sigma)$] = adhérence des fonctions indéfiniment différentiables à support compact dans Q (resp. Σ) dans $H^{\alpha,\beta}(Q)$ [resp. $H^{\alpha,\beta}(\Sigma)$],

$$H^{-\alpha,-\beta}(Q) = \text{dual de } H_0^{\alpha,\beta}(Q); \qquad H^{-\alpha,-\beta}(\Sigma) = \text{dual de } H_0^{\alpha,\beta}(\Sigma).$$

On considère maintenant l'opérateur

$$A = -\sum_{i,j=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(a_{ij}(x,t)\frac{\partial}{\partial x_j}\right) + a_0(x, t),$$

où a_{ij}, $a_0 \in \mathcal{D}(\overline{Q})$, espace des fonctions indéfiniment différentiables dans $\overline{Q}$ [3], $a_{ij} = \overline{a}_{ji}$, a_0 réel, $\sum_{i,j=1}^{n} a_{ij}(x, t)\, \xi_i \overline{\xi}_j \geq \alpha(|\xi_1|^2 + \ldots + |\xi_n|^2)$, $\alpha > 0$, $(x, t) \in \overline{Q}$.

Si $u \in \mathcal{D}(\overline{Q})$ on désigne par $C_0\, u$ (resp. $\Sigma\, u$, resp. $S^{\Sigma}\, u$) la restriction de u à Ω $\left[\text{resp. } \Sigma, \text{resp. la fonction } (x, t) \to \sum_{n}^{i=1} \cos(n, x_i)\, \partial/\partial x_i, \text{ où } (x, t) \in \Sigma \text{ et } n = \text{normale intérieure à } \Gamma\right]$.

On a les résultats suivants, en désignant par $\{\Lambda, C_0, \Sigma\}$ (resp. $\{\Lambda, C_0, S^{\Sigma}\}$), l'opérateur $u \to \{\Lambda u, C_0\, u, \Sigma\, u\}$ (resp. $\{\Lambda u, C_0\, u, S^{\Sigma}\, u\}$) :

(1) $\{\Lambda, C_0, \Sigma\}$ *est un isomorphisme de* $H^{2,1}(Q)$ *sur* $H^0(Q)\times\left[H^1(\Omega)\times H^{\frac{3}{2},\frac{3}{4}}(\Sigma), C_0\right]$,

où $\{H^1(\Omega) \times H^{3/2, 3/4}(\Sigma), C_0\}$ désigne le sous-espace de $H^1(\Omega) \times H^{3/2, 3/4}(\Sigma)$ formé des couples $\{\psi_0, \varphi\}$ avec $\psi_0 = \varphi$ sur $\Gamma \times \{t = 0\}$ [ce qui a un sens dans $H^{1/2}(\Gamma)$];

(2) $\{\Lambda, C_0, S^{\Sigma}\}$ *est un isomorphisme de* $H^{2,1}(Q)$ *sur* $H^0(Q)\times H^1(\Omega)\times H^{\frac{1}{2},\frac{1}{4}}(\Sigma)$.

Le résultat (1) est dû à L. N. Slobodetsky [6]. On part de solutions fortes en t, faibles en x [7]; utilisant la régularité au bord (Nirenberg, Browder, Aronszajn-Smith, etc.) et des théorèmes de traces [6], [2], on en déduit (1) et (2).

Désignons par $D^0_{\Lambda}(Q)$ l'espace des $u \in H^0(Q)$ avec $\Lambda\, u \in H^0(Q)$; on montre, par des méthodes analogue à celles de [1], que

(3) *l'application* $u \to \{C_0 u, \Sigma u\}$, *définie sur* $\mathcal{D}(\overline{Q})$, *se prolonge par continuité* [8] *en une application linéaire continue, encore notée* $u \to \{C_0 u, \Sigma u\}$ *de* $D^0_{\Lambda}(Q)$ *dans* $H^{-1}(\Omega)\times H^{-\frac{1}{2},-\frac{1}{4}}(\Sigma)$.

Soit par ailleurs $[H^1(\Omega)\times H^{3/2, 3/4}(\Sigma), C]$ le sous-espace de $[H^1(\Omega)\times H^{3/2, 3/4}(\Sigma), C_0]$ des couples $\{\psi_0, \varphi\}$ tels que $\varphi = 0$ sur $\Gamma \times \{t = T\}$.

Alors

(4) *l'application* $u \to \{C_0 u, S^{\Sigma} u\}$, *définie sur* $\mathcal{D}(\overline{Q})$, *se prolonge par continuité en une application, encore notée* $u \to \{C_0 u, S^{\Sigma} u\}$ *de* $D^0_{\Lambda}(Q)$ *dans* $\left[H^1(\Omega)\times H^{\frac{3}{2},\frac{3}{4}}(\Sigma), C\right]'$ [9].

Utilisant ces résultats, et « transposant » les résultats (1) et (2) [10], on en déduit :

(5) $\{\Lambda, C_0, \Sigma\}$ *est un isomorphisme de* $D^0_{\Lambda}(Q)$ *sur* $H^0(Q)\times H^{-1}(\Omega)\times H^{-\frac{1}{2},-\frac{1}{4}}(\Sigma)$,

(6) $\{\Lambda, C_0, S^{\Sigma}\}$ *est un isomorphisme de* $D^0_{\Lambda}(Q)$ *sur* $H^0(Q)\times\left[H^1(\Omega)\times H^{\frac{3}{2},\frac{3}{4}}(\Sigma), C\right]'$.

Par interpolation [2] [*cf.* aussi [11]] « entre » (1), (5) [resp. (2), (6)], on en déduit le résultat analogue pour les *classes intermédiaires* [du type $A_0^{1-\theta} A_1^{\theta}$ [12]].

La méthode s'applique à d'autres conditions aux limites [pourvu que le problème elliptique correspondant soit régulier, ce qui exclut les problèmes aux limites « mêlés » (misti)] et aux opérateurs $A(x, t, \partial/\partial x) + \partial/\partial t$, A elliptique ([13]) d'ordre $2m$, $A^* = A$, A^* étant l'adjoint formel de A ([14]).

(*) Séance du 31 octobre 1960.

([1]) J. L. LIONS et E. MAGENES, (I), (III), *Ann. Scuola Norm. Sup. Pisa*, 3e série, 15, 1960; (II), *Ann. Inst. Fourier*, 1960.

([2]) J. L. LIONS, *Bull. Math. R. P. R.*, 50, 1958, p. 419-432.

([3]) Cette hypothèse pour simplifier.

([4]) S. L. SOBOLEV, Leningrad, 1950; L. SCHWARTZ, Hermann, Paris, 1950-1951.

([5]) *Cf.* ([1]) et N. ARONSZAJN et K. T. SMITH, *Theory of Bessel potentials*, I et II (sous presse).

([6]) *Doklady Akad. Nauk*, 118, 1958, p. 243-246.

([7]) *Cf.* J. L. LIONS, *Grundlehren der Math. Wissenschaften*, 111 (sous presse).

([8]) D'après HÖRMANDER, *Arkiv for Math.*, 3, 1958, p. 501-504, $\mathcal{D}(\bar{Q})$ est dense dans $\overset{0}{D}_A(Q)$.

([9]) Dual de $[H^1(\Omega) \times H^{3/2, 3/4}(\Sigma), C]$, qu'on n'identifie pas à un espace de distributions.

([10]) Comme dans I. M. VISHIK et S. L. SOBOLEV, *Doklady Akad. Nauk*, 111, 1956, p. 521-523; J. L. LIONS, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1126; E. MAGENES et G. STAMPACCHIA, *Ann. Scuola Norm. Sup. Pisa*, 3e série, 12, 1958, p. 247-357.

([11]) S. G. KREIN, *Doklady Akad. Nauk*, 130, 1959, p. 1162-1165; N. ARONSZAJN, *Conférence Berkeley*, 1960.

([12]) Pour « toutes » les classes hilbertiennes (il n'est pas sans intérêt de considérer des classes intermédiaires *non* hilbertiennes), *cf.* C. FOIAS et J. L. LIONS, *Acta Szeged* (sous presse).

([13]) Coercif sur $H_0^m(\Omega)$ ou $H^m(\Omega)$.

([14]) Nous n'avons que des résultats partiels lorsque $A^* \neq A$.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur l'expression de certaines solutions périodiques de troisième sorte du problème des trois corps.* Note (*) de M. **Jean Grémillard**, présentée par M. André Danjon.

Étude d'un cas particulier où peuvent exister des solutions périodiques de troisième sorte du problème des trois corps. Les éléments des orbites étant donnés par un système de quatre équations à cinq variables définissant quatre de celles-ci en fonction de la cinquième (variable « oblique » ν) on donne les expressions de ces variables dans le cas où deux certains hessiens sont simultanément nuls.

1. J'envisage ci-après un cas particulier où peuvent exister des solutions périodiques de troisième sorte du problème des trois corps. Les notations restent inchangées par rapport à une Communication précédente ([1]). Je considère uniquement le cas où la différence des deux entiers positifs premiers entre eux p et q est un nombre pair. Les variables x_i ($i = 1, 2, 3, 4$) et la variable $\bar{\lambda}$ seront toujours supposées définies en fonction de la variable « oblique » ν par les équations

$$\frac{\partial R}{\partial \bar{\lambda}} = 0, \tag{1}$$

$$\frac{\partial R}{\partial x_i} = 0 \qquad (i = 1, 2, 3, 4) \tag{2}$$

qui doivent être satisfaites par le système de valeurs $\bar{\lambda} = r\pi$ ($|r| = 0, 1, 2, \ldots$), $x_i = 0$, $\nu = \nu_0$, et au voisinage de $\nu = \nu_0$ par des valeurs des x tendant vers zéro quand ν tend vers ν_0, $\bar{\lambda}$ tendant vers l'une des valeurs de la suite $r\pi$. On sait qu'on peut étudier les équations (2) en y remplaçant $\bar{\lambda}$ par l'une des valeurs de la suite $r\pi$.

2. Suivant une notation déjà utilisée j'appellerai $\Delta(x_1, x_2)$ et $\Delta(x_3, x_4)$ les hessiens de R par rapport à x_1, x_2 et x_3, x_4 respectivement, et je supposerai que pour une valeur ν_0 de ν ces deux hessiens s'annulent simultanément, sans que leur dérivée par rapport à ν s'annule. La fonction R étant, d'autre part, une fonction paire par rapport à l'ensemble des quatre variables x_i, à coefficients holomorphes en $\nu - \nu_0$, les équations (2) seront impaires par rapport à l'ensemble des variables x_i, les coefficients étant holomorphes en $\nu - \nu_0$. En explicitant seulement les termes linéaires en les x, ces équations s'écrivent :

$$\frac{\partial R}{\partial x_1} = [a_1 + a'_1(\nu - \nu_0) + \ldots]x_1 + [b_1 + b'_1(\nu - \nu_0) + \ldots]x_2 + \ldots = 0,$$

$$\frac{\partial R}{\partial x_2} = [b_1 + b'_1(\nu - \nu_0) + \ldots]x_1 + [c_1 + c'_1(\nu - \nu_0) + \ldots]x_2 + \ldots = 0,$$

$$\frac{\partial R}{\partial x_3} = [a_2 + a'_2(\nu - \nu_0) + \ldots]x_3 + [b_2 + b'_2(\nu - \nu_0) + \ldots]x_4 + \ldots = 0,$$

$$\frac{\partial R}{\partial x_4} = [b_2 + b'_2(\nu - \nu_0) + \ldots]x_3 + [c_2 + c'_2(\nu - \nu_0) + \ldots]x_4 + \ldots = 0.$$

Les hypothèses faites sur les hessiens $\Delta(x_1, x_2)$ et $\Delta(x_3, x_4)$ se traduisent alors par les relations

$$(3) \qquad \begin{cases} a_1 c_1 - b_1^2 = 0, & a_2 c_2 - b_2^2 = 0, \\ a_1 c'_1 + a'_1 c_1 - 2 b_1 b'_1 \neq 0, & a_2 c'_2 + c_2 a'_2 - 2 b_2 b'_2 \neq 0; \end{cases}$$

et de celles-ci résulte que a_1 et c_1 ne peuvent être simultanément nuls, et de même pour a_2 et c_2. Je suppose donc que c_1 et c_2 par exemple ne sont pas nuls. L'hypothèse $c_1 \neq 0$ permet d'exprimer à l'aide de l'équation $\partial R/\partial x_2 = 0$, x_2 en fonction holomorphe de x_1, x_3, x_4 dont les coefficients sont holomorphes autour de ν_0. Portant cette expression de x_2 dans l'équation $\partial R/\partial x_4 = 0$, et tenant compte de l'hypothèse $c_2 \neq 0$, on vérifie qu'on peut exprimer x_4 en fonction holomorphe de x_1 et x_3 dont les coefficients sont holomorphes autour de $\nu - \nu_0$. Tous calculs faits, x_2 et x_4 s'expriment au moyen de x_1, x_3 et ν par les expressions

$$(4) \qquad x_2 = \varepsilon_1 x_1 + \varepsilon_{1,2} x_1 x_3^2 + \varepsilon_3 x_1^3 + \ldots, \qquad x_4 = \eta_1 x_3 + \eta_{2,1} x_1^2 x_3 + \eta_3 x_3^3 + \ldots$$

où les η et les ε sont holomorphes autour de ν_0. Si maintenant je substitue les expressions (4) dans les deux équations $\partial R/\partial x_1 = 0$, $\partial R/\partial x_3 = 0$, celles-ci ont leurs premiers membres qui deviennent des fonctions holomorphes de x_1 et de x_3, les coefficients étant eux-mêmes holomorphes en $\nu - \nu_0$, et je peux écrire schématiquement, tous calculs faits

$$(5) \quad F_1 \equiv A_1 x_1 + A_3 x_1^3 + A_{1,2} x_1 x_3^2 + \ldots = 0, \qquad F_3 \equiv B_1 x_3 + B_3 x_3^3 + B_{2,1} x_1^2 x_3 + \ldots = 0,$$

F_1, F_3 sont ce que deviennent $\partial R/\partial x_1$ et $\partial R/\partial x_3$ après substitution aux variables x_2 et x_4 des expressions (4). Les A et les B sont holomorphes en $\nu - \nu_0$. On vérifie que $A_1 = B_1 = 0$ pour $\nu = \nu_0$.

3. Dans les équations (5) les premiers membres sont holomorphes en x_1, x_3 et $\nu - \nu_0$. Ces équations sont satisfaites par le système de valeurs $x_1 = 0$, $x_3 = 0$, $\nu = \nu_0$, mais elles restent distinctes si l'on y fait seulement $\nu = \nu_0$. D'après un résultat de Poincaré [2], les équations (5) définissent x_1 et x_3 en fonctions algébroïdes de $\nu - \nu_0$. Ayant x_1 et x_3, on aura les expressions de x_2 et x_4 par les relations (4). Le problème est donc résolu au point de vue de l'analyse, mais comme seules sont intéressantes au point de vue de l'astronomie les solutions réelles, une étude plus approfondie est nécessaire.

4. En appliquant systématiquement aux équations (5) les théorèmes établis par Poincaré sur l'élimination [3] on arrive aux résultats suivants :

Il existe un système de deux fonctions réelles x_1 et x_3 algébroïdes de degré 3 en $\nu - \nu_0$ s'annulant avec $\nu - \nu_0$ et solutions des équations (5). En substituant ces expressions de x_1 et x_3 dans les équations (4), x_2 et x_4 deviennent des fonctions algébroïdes du neuvième degré en $\nu - \nu_0$. Le détail de la démonstration sera donné dans un Mémoire qui paraîtra ultérieurement.

5. *En résumé*, s'il existe une valeur ν_0 de ν annulant simultanément les deux hessiens de R, soit $\Delta(x_1, x_2)$ et $\Delta(x_3, x_4)$, avec la restriction d'inégalité indiquée plus haut, à savoir $(d/d\nu)\, \Delta(x_1, x_2) \neq 0$ et $(d/d\nu)\, \Delta(x_3, x_4) \neq 0$ pour $\nu = \nu_0$, on peut exprimer x_1, x_2, x_3, x_4 en fonctions réelles de la variable réelle $\nu - \nu_0$, s'annulant avec $\nu - \nu_0$. Selon les hypothèses faites, ces fonctions x_i sont algébroïdes de degré impair en $\nu - \nu_0$. Par conséquent, est établie l'existence de solutions périodiques de la troisième sorte dans ce cas.

J'étudierai dans une prochaine publication les cas où existent de telles valeurs ν_0 de la variable oblique ν.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1011.

(2) H. Poincaré, *Les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste*, 1, 1892, p. 73.

(3) H. Poincaré, *Œuvres complètes*, 1, 1928 (*Thèse*, p. LII à LXII).

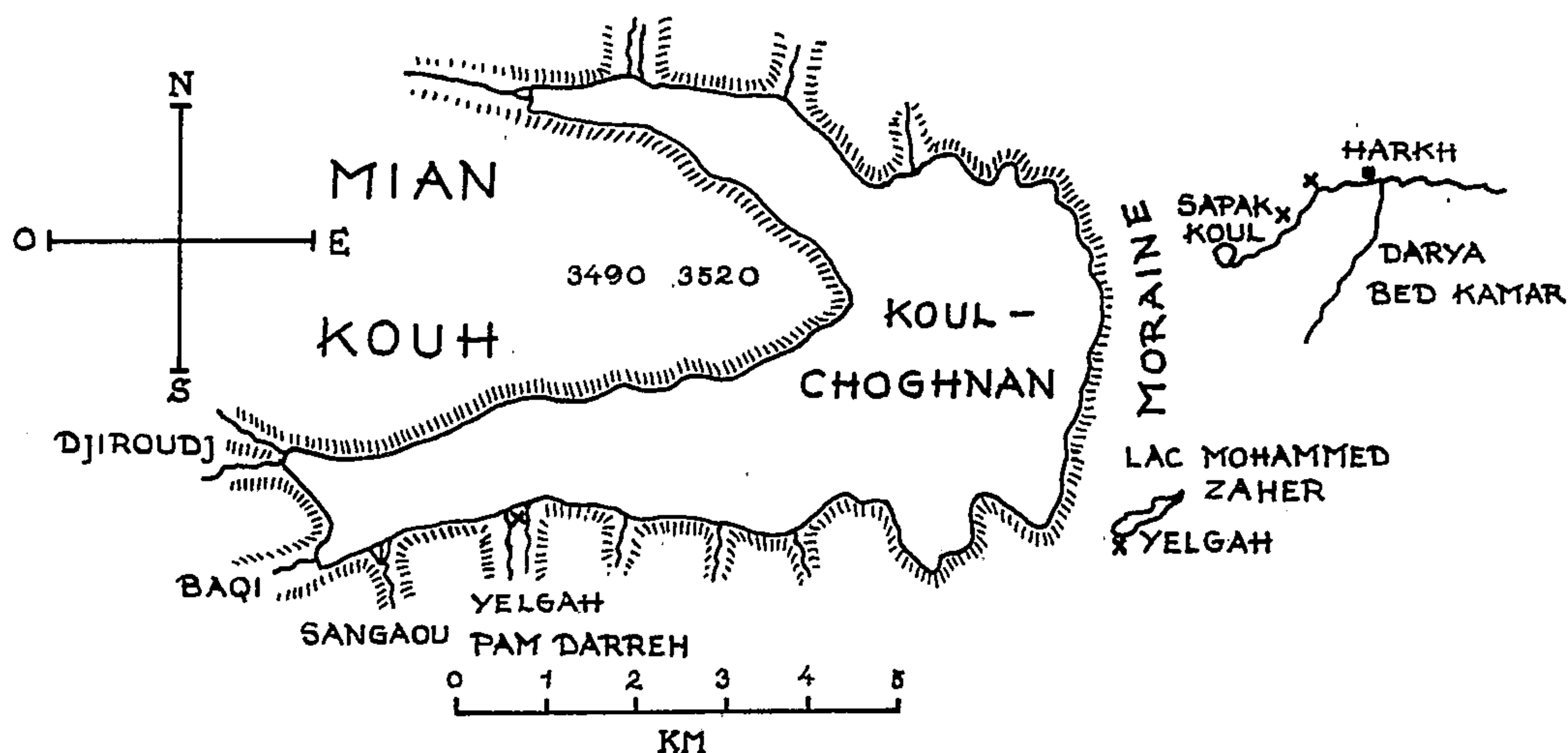
(*Faculté des Sciences, Besançon.*)

GÉOGRAPHIE. — *Le lac Chiva (Afghanistan).*
Note (*) de M. **Kurt Lindberg**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Le lac dit de Chiva (correctement Koul-Choghnan) paraît être l'un des lacs les moins connus de l'Asie centrale. Depuis sa découverte, en 1883, par Albert Regel, il n'a, à ma connaissance, été visité que par cinq ou six Occidentaux et, parmi eux, seuls Cagnacci (1951) (1) et Lindberg (1960) (2) en ont donné des descriptions.

A la suite des données fournies par Regel, les points de controverse concernent, d'une part les dimensions et la forme du lac, d'autre part la question de la présence ou de l'absence d'un cours d'eau efférent.

En 1959 j'ai eu l'occasion de visiter une partie du lac et en août 1960 j'ai fait, à pied, le tour du lac, en allant de Djiroudj (à l'extrémité du bras sud) jusqu'au camp du Hadji Khairouba, à l'extrémité du bras nord, une distance d'environ 20 km (sans compter la montée au camp) : le bras



sud, jusqu'au rivage oriental, ayant une longueur de 9 à 10 km, le bras nord étant long d'environ 6 km et le bassin central large d'environ 4 km. La profondeur du lac a été mesurée seulement dans le bras sud, au large de Djiroudj (8 m). Le massif séparant les deux branches, le Mian Kouh, paraît avancer d'environ 7 km au Sud et d'environ 4,500 km au Nord.

Le lac n'a aucun effluent direct, mais du côté de l'extrémité orientale de la partie nord, à une distance d'environ 2 km du bord du lac, existe un petit bassin lacustre, le Sapak Koul, situé environ 100 m plus bas que le niveau du Koul-Choghnan. De forme presque arrondie, ce petit lac a une circonférence d'environ 600 m, la profondeur maximale en est de 18,50 m. Il est alimenté par une dizaine de sources, toutes s'ouvrant sur le bord occidental du lac. Selon toute évidence, le Sapak Koul est formé par l'eau du Koul-Choghnan, percolant à travers la moraine (3)

qui sépare ici les deux lacs. Le Sapak Koul donne issue à un torrent qui n'a ici pas de nom. Ce torrent descend au village de Harkh, situé à une altitude de 350 m plus bas, et il prend là le nom de Darya Darreh-Harkh. Près de ce village il se réunit à un autre torrent, le Darya Bed Kamar. Celui-ci provient de la fonte des neiges des hauteurs au Sud-Ouest de Harkh, torrent tarissant presque complètement vers la fin de l'été, d'après ce qu'on m'a dit. Le Darya Darreh-Harkh continue, sous d'autres noms, sa course vers l'Est pour se joindre au Darya Pandj (Amou Darya).

A une distance de moins de 1 km de la partie sud de l'extrémité orientale du Koul-Choghnan se trouve un troisième lac, dont une partie est visible du sommet du Mian Kouh. Juste avant ce lac il y a un étang allongé d'environ 140 m de long et de peut-être 20 m de large, dans lequel se déversent de petits torrents des hauteurs situées immédiatement au Sud de l'étang. Un ruisseau, long de 30 m, fait écouler l'eau de l'étang dans le lac. A l'époque de ma visite, celui-ci avait une longueur d'environ 800 m, la largeur maximale ne paraissait pas dépasser 250 m; la plus grande profondeur mesurée était de 24,50 m. Ce lac manque de déversoir. En montant sur une petite crête, à environ 90 m de l'extrémité nord-est du lac, on obtient une bonne vue sur la vallée sous-jacente. Je n'y ai pu voir aucun cours d'eau venant de la direction du lac. Par ailleurs, ce lac n'a pas de nom. On en parle simplement comme du « Petit lac » (Koul-Khourd). Je propose qu'il soit connu sous le nom de « Koul-Mohammed Zaher », en reconnaissance du fait que c'est sous le règne de Sa Majesté Mohammed Zaher que l'exploration du Koul-Choghnan et de sa région a été rendue possible.

	Températures de l'eau (°C).	Dates.	pH.	Altitudes (m).
Koul-Choghnan	12	6 août 1960 11 » »	6,3	3 100
Sapak Koul	6	9 » »	6,3	3 000
Lac Mohammed Zaher	12	10 » »	7	3 150
Étang près du lac Mohammed Zaher	13	10 » »	8	3 150
Darya Darreh-Harkh (à Harkh)	–	8 » »	6	2 650
Rivière de Maghzar Soukhteh (à Djiroudj)	–	6 » »	6,3	3 100

Des Notes sur la faune aquatique des trois lacs doivent paraître ailleurs, ainsi qu'un rapport sur l'analyse de l'eau du Koul-Choghnan.

Le croquis est seulement destiné à donner une idée approximative du Koul-Choghnan et de sa région. Le signe × indique des maisons des habitants sédentaires (Choghnis).

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) E. CASPANI et E. CAGNACCI, *Afghanistan, crocevia dell'Asia*, Milano, 1951, p. 271-274.

(2) K. LINDBERG, *Note sur le lac dit de Chiva* (*Afghanistan*). Conférence du 6 février 1960 à la Société de Géographie, Paris [*Acta Geographica* (sous presse)].

(3) Il s'agit en réalité, non pas d'une moraine proprement dite, mais d'une vaste zone de dégradation des roches, produite, apparemment, par des éboulements et l'action des gelées.

(5, *Gladstonevägen*, *Lund*, *Suède*.)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Équation aux différences finies à l'approximation du quatrième ordre, pour l'équation d'Helmholtz des systèmes de révolution.* Note (*) de M. **Albert Lévy**, transmise par M. Léopold Escande.

En coordonnées cylindriques, considérons l'équation aux dérivées partielles

$$\varphi^{(2)}_{r^2} + \varphi^{(2)}_{z^2} + kr^{-1}\varphi^{(1)}_{r} + \lambda\varphi = 0. \tag{1}$$

Pour $k = 1$, c'est l'équation d'Helmholtz.

On va établir son équation aux différences finies à la précision du quatrième ordre, reliant les points (0), (1), (2), ..., (8) de la figure 1. Pour cela, on utilise le développement en série de Taylor au voisinage du point (0) de la fonction $\varphi(r, z)$ poussé jusqu'au quatrième ordre, soit

$$\begin{aligned}\varphi = {} & \varphi_0 + \partial_z\varphi^{(1)}_{z} + \partial_r\varphi^{(1)}_{r} + \frac{\partial_z^2}{2}\varphi^{(2)}_{z^2} + \partial_z\,\partial_r\varphi^{(2)}_{zr} + \frac{\partial_r^2}{2}\varphi^{(2)}_{r^2} \\ & + \frac{\partial_z^3}{6}\varphi^{(3)}_{z^3} + \frac{\partial_z^2\,\partial_r}{2}\varphi^{(3)}_{z^2r} + \frac{\partial_z\,\partial_r^2}{2}\varphi^{(3)}_{z^2r^2} + \frac{\partial_r^3}{6}\varphi^{(3)}_{r^3} \\ & + \frac{\partial_z^4}{24}\varphi^{(4)}_{z^4} + \frac{\partial_z^3\,\partial_r}{6}\varphi^{(4)}_{z^3r} + \frac{\partial_z^2\,\partial_r^2}{4}\varphi^{(4)}_{z^2r^2} + \frac{\partial_z\,\partial_r^3}{6}\varphi^{(4)}_{z^3r} + \frac{\partial_r^4}{24}\varphi^{(4)}_{r^4}.\end{aligned} \tag{2}$$

On écrit (2) pour les huit points voisins de 0. Des huit équations obtenues, on tire par combinaisons linéaires les relations suivantes :

$$h^4\varphi^{(4)}_{r^2z^2} = \varphi_5 + \varphi_6 + \varphi_7 + \varphi_8 - 2(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4) + 4\varphi_0, \tag{3}$$

$$2h^3\varphi^{(3)}_{rz^2} = 2\varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6 - (2\varphi_2 + \varphi_7 + \varphi_8), \tag{4}$$

$$6h\varphi^{(1)}_{r} + h^3\varphi^{(3)}_{r^3} = 3(\varphi_2 - \varphi_4), \tag{5}$$

$$12h^2\varphi^{(2)}_{r^2} + h^4\varphi^{(4)}_{r^4} = 12(\varphi_2 + \varphi_4 - 2\varphi_0), \tag{6}$$

$$12h^2\varphi^{(2)}_{z^2} + h^4\varphi^{(4)}_{z^4} = 12(\varphi_1 + \varphi_3 - 2\varphi_0). \tag{7}$$

En dérivant l'équation (1) par rapport à r, r^2, z^2, on écrit trois nouvelles équations

$$\varphi^{(3)}_{r^3} + \varphi^{(3)}_{rz^2} + kr^{-1}\varphi^{(2)}_{r^2} + (\lambda - kr^{-2})\,\varphi^{(1)}_{r} = 0, \tag{8}$$

$$\varphi^{(4)}_{r^4} + \varphi^{(4)}_{r^2z^2} + kr^{-1}\varphi^{(3)}_{r^3} + (\lambda - 2kr^{-2})\,\varphi^{(2)}_{r^2} + 2kr^{-3}\varphi^{(1)}_{r} = 0, \tag{9}$$

$$\varphi^{(4)}_{z^4} + \varphi^{(4)}_{r^2z^2} + kr^{-1}\varphi^{(3)}_{rz^2} + \lambda\varphi^{(2)}_{z^2} = 0. \tag{10}$$

On a donc les neuf équations (1), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10) entre les neuf inconnues que sont φ_0, $\varphi^{(1)}_{r}$, $\varphi^{(3)}_{r^3}$, $\varphi^{(4)}_{r^4}$, $\varphi^{(2)}_{z^2}$, $\varphi^{(4)}_{z^4}$, $\varphi^{(4)}_{r^2z^2}$, $\varphi^{(3)}_{rz^2}$. En éliminant les dérivées partielles nous obtenons l'expression cherchée du type

$$a_0\varphi_0 = \sum_{i=1}^{\infty} a_i\varphi_i$$

avec $r = ph$ et

$$a_0 = p^3(6-\lambda h^2)(12-\lambda h^2)(40-12\lambda h^2+\lambda^2 h^4)$$
$$+pk[360(k+2)-92(k+4)\lambda h^2+6(k+10)\lambda^2 h^4-3\lambda^3 h^6],$$
$$a_1 = a_3 = 8p^3(6-\lambda h^2)(12-\lambda h^2)+2pk[18(6+k)+(k-14)\lambda h^2],$$
$$a_2 = 4p^2(2p+k)(6-\lambda h^2)(12-\lambda h^2)$$
$$+2pk[18(2+3k)-(2+5k)\lambda h^2]+k[6(8+10k+5k^2)-(4+4k+3k^2)\lambda h^2],$$
$$a_4 = 4p^2(2p-k)(6-\lambda h^2)(12-\lambda h^2)$$
$$+2pk[18(2+3k)-(2+5k)\lambda h^2]-k[6(8+10k+5k^2)-(4+4k+3k^2)\lambda h^2],$$
$$a_5 = a_6 = p^2(2p+k)(6-\lambda h^2)(12-\lambda h^2)$$
$$+pk[18(2+k)-(4+k)\lambda h^2]+k\left[12+24k+3k^2-\left(1+\frac{5k}{2}\right)\lambda h^2\right],$$
$$a_7 = a_8 = p^2(2p-k)(6-\lambda h^2)(12-\lambda h^2)$$
$$+pk[18(2+k)-(4+k)\lambda h^2]-k\left[12+24k+3k^2-\left(1+\frac{5k}{2}\right)\lambda h^2\right].$$

Cette expression n'est plus valable pour $p = 0$, c'est-à-dire pour un point situé sur l'axe et il faut reprendre entièrement le calcul.

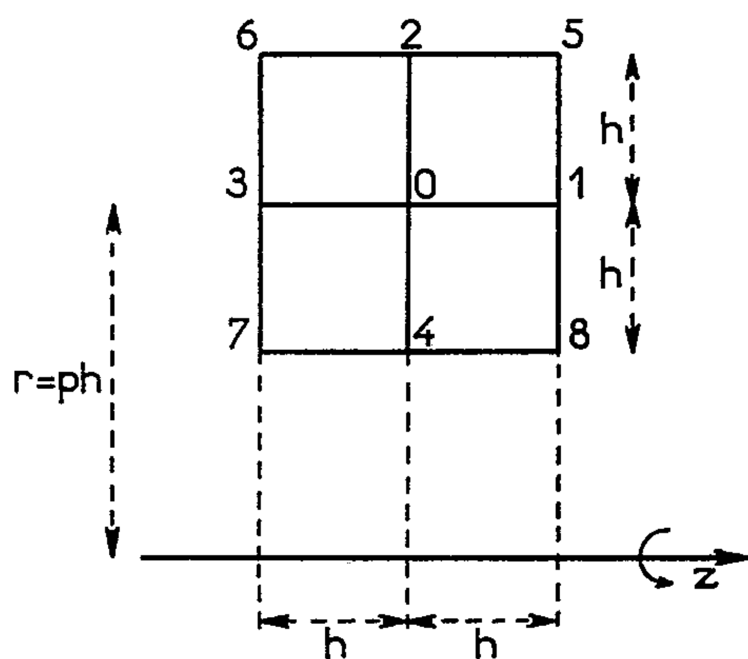


Fig. 1

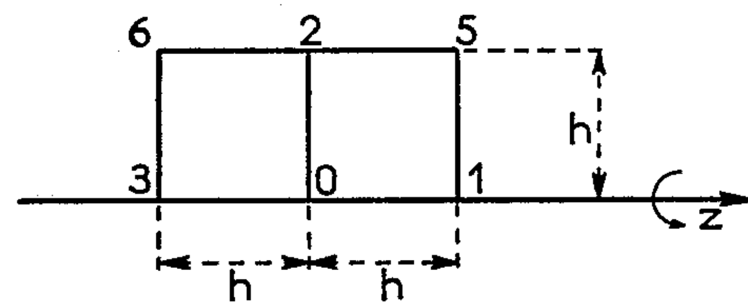


Fig. 2

On a comme nouveau système pour les inconnues φ_0, $\varphi^{(2)}_{r^2}$, $\varphi^{(4)}_{r^4}$, $\varphi^{(2)}_{z^2}$, $\varphi^{(4)}_{z^4}$, $\varphi^{(4)}_{r^2 z^2}$, les équations suivantes (*fig.* 2)

$$\varphi^{(2)}_{z^2}+(1+k)\varphi^{(2)}_{r^2}+\lambda\varphi = 0, \tag{11}$$

$$\varphi^{(4)}_{r^2 z^2}+\left(1+\frac{k}{3}\right)\varphi^{(4)}_{r^4}+\lambda\varphi^{(2)}_{r^2} = 0, \tag{12}$$

$$\varphi^{(4)}_{z^4}+(1+k)\varphi^{(4)}_{r^2 z^2}+\lambda\varphi^{(2)}_{z^2} = 0, \tag{13}$$

$$\frac{h^4}{2}\varphi^{(4)}_{r^2 z^2} = (\varphi_5+\varphi_6+2\varphi_0)-(\varphi_1+\varphi_3+2\varphi_2), \tag{14}$$

$$h^4\varphi^{(4)}_{r^4}+12h^2\varphi^{(2)}_{r^2} = 24(\varphi_2-\varphi_0), \tag{15}$$

$$h^4\varphi^{(4)}_{z^4}+12h^2\varphi^{(2)}_{z^2} = 12(\varphi_1+\varphi_3-2\varphi_0). \tag{16}$$

On en tire l'équation cherchée

$$\begin{aligned}\{ 16[23k + 5(6 + k^2)] - 8[23 + 9k + k^2]\lambda h^2 + 4(6 + k)\lambda^2 h^4 - \lambda^3 h^6 \}\varphi_0 \\ = 4\{2(k + 4)(3 - k) + (k - 2)\lambda h^2\}\{\varphi_1 + \varphi_3\} \\ + 8(1 + k)\{2(5k + 12) - (2 + k)\lambda h^2\}\varphi_2 + 4(1 + k)(12 + 2k - \lambda h^2)(\varphi_5 + \varphi_6),\end{aligned}$$

lorsque $\lambda = 0$, on retrouve les équations aux différences finies déjà connues [1].

(*) Séance du 31 octobre 1960.

[1] E. DURAND, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2355.

RELATIVITÉ. — *Résolution explicite des équations de transport non homogènes d'une version modifiée de la théorie d'Einstein.* Note (*) de M. **Jack Lévy**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne, suivant une méthode classique faisant intervenir la scission du tenseur métrique en parties symétriques et antisymétriques, la solution générale d'une équation du type $g_{\underset{+-}{\mu\nu};\rho} = A_{\mu\nu\rho}$ où le tenseur $A_{\mu\nu\rho}$ n'est pas fonction de la connexion, avec la condition $\partial_\lambda g^{\overset{\mu\lambda}{\vee}} \neq 0$.

Généralités. — Les équations d'Einstein homogènes :

(1) $$g_{\underset{+-}{\mu\nu};\rho} = 0 \quad \text{(; dérivation covariante dans la connexion } \Delta)$$

interviennent dans les théories habituelles du champ unifié (¹). Elles ont été résolues par Mme M.-A. Tonnelat d'abord en faisant intervenir la dissociation du tenseur métrique, ce qui permet l'étude séparée (²) de l'électromagnétisme et de la gravitation, puis en conservant ce même tenseur non dissocié (³), préservant ainsi le principe d'une théorie unifiée.

Les difficultés qui surgissent lors de l'étude du mouvement [(¹), p. 120-122] ont engendré des variantes [(¹), p. 129] (⁴), (⁵). Par une condition de normalisation (⁶) sur le vecteur de torsion nous avons introduit (⁷) une telle extension. On trouve dans cette version des équations de liaisons non homogènes :

(2) $$g_{\underset{+-}{\mu\nu};\rho} = A_{\mu\nu\rho},$$

où $A_{\mu\nu\rho}$ est fonction seulement du tenseur métrique et de ses dérivées, équations qui entraînent (⁸) :

(3) $$\partial_\lambda\left[\sqrt{-g}.g^{\overset{\alpha\lambda}{\vee}}\right] = k\sqrt{-g}.g^{\overset{\alpha\lambda}{-}} S_\lambda.$$

Il faut donc étendre la résolution classique à une équation du type (2), (3) et pouvoir ainsi envisager l'étude approchée des équations des champs dans le cadre des théories caractérisées essentiellement par (3).

Résolution. — Nous avons abordé successivement les étapes suivantes :

1° *Calcul des équations non explicites.* — En scindant (2) en parties symétrique et antisymétrique, puis par permutation et combinaison, il vient :

(4) $$u_{\mu\nu,\rho} = \Delta^{\sigma}_{\underset{\vee}{\mu\rho}}\varphi_{\sigma\nu} + \Delta^{\sigma}_{\underset{\vee}{\nu\rho}}\varphi_{\sigma\mu} + B_{\mu\nu\rho},$$

(5) $$\Delta_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} = \nabla_\rho\varphi_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\varphi_{\mu\nu\rho} + C_{\mu\nu\rho} - (u^{\sigma}_{\mu\rho}\varphi_{\sigma\nu} - u^{\sigma}_{\nu\rho}\varphi_{\sigma\mu})$$

où la connexion $\Delta^{\rho}_{\mu\nu}$ se décompose en $\left\{\begin{smallmatrix}\rho\\ \mu\nu\end{smallmatrix}\right\}$ (symbole de Christoffel dans

la métrique $\gamma_{\alpha\beta} = g_{\underline{\alpha\beta}}) + u^{\rho}_{\mu\nu}$ (partie symétrique restante) $+ \Delta^{\rho}_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$; ∇_ρ dérivée covariante dans $\gamma_{\alpha\beta}$; $\varphi_{\mu\nu\rho}$ permutation circulaire sur $\partial_\rho \varphi_{\mu\nu}$;

$$(6)\qquad \begin{cases} B_{\mu\nu\rho} \equiv -\frac{1}{2}\left(-A_{\underline{\mu\nu},\rho} + A_{\underline{\nu\rho},\mu} + A_{\underline{\mu\rho},\nu}\right), \\ C_{\mu\nu\rho} \equiv -\frac{1}{2}\left(A_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} + A_{\underset{\vee}{\mu\rho},\nu} + A_{\underset{\vee}{\rho\nu},\mu}\right). \end{cases}$$

Les indices sont élevés ou abaissés par les tenseurs $\gamma^{\alpha\beta}$ et $\gamma_{\alpha\beta}$. D'autres combinaisons fournissent

$$(7)\qquad u_{\mu\nu,\rho} + u_{\rho\mu,\nu} + u_{\nu\rho,\mu} = B_{\mu\nu\rho} + B_{\rho\mu\nu} + B_{\nu\rho\mu},$$

$$(8)\qquad \Delta_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} + \Delta_{\underset{\vee}{\rho\mu},\nu} + \Delta_{\underset{\vee}{\nu\rho},\mu} \equiv \Delta_{\mu\nu\rho} = -\frac{1}{2}\varphi_{\mu\nu\rho} - C_{\mu\nu\rho}.$$

2° *Expression de $\Delta_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho}$ en termes de certaines fonctions.* — On porte (4) dans (5), il vient

$$(9)\qquad \begin{aligned} \Delta_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} - \gamma^{\sigma\lambda}\left(\overline{\Delta}_{\mu\lambda\rho}\varphi_{\sigma\nu} - \overline{\Delta}_{\nu\lambda\rho}\varphi_{\sigma\mu}\right) - 2\gamma^{\sigma\lambda}\left(\Delta_{\underset{\vee}{\rho\lambda},\overline{\mu}}\varphi_{\sigma\nu} - \Delta_{\underset{\vee}{\rho\lambda},\overline{\nu}}\varphi_{\sigma\mu}\right) + \Delta_{\underset{\vee}{\mu\nu},\overline{\overline{\rho}}} - \overline{\overline{\Delta}}_{\mu\nu\rho} \\ = -\frac{1}{2}\varphi_{\mu\nu\rho} + \nabla_\rho\varphi_{\mu\nu} + C_{\mu\nu\rho} - \left(B_{\mu\rho}{}^{\sigma}.\varphi_{\sigma\nu} - B_{\nu\rho}{}^{\sigma}.\varphi_{\sigma\mu}\right), \end{aligned}$$

avec les notations :

$$(10)\qquad \begin{cases} \Delta_{\underset{\vee}{\mu\nu},\overline{\rho}} = \varphi_{\rho\sigma}\gamma^{\sigma\tau}\Delta_{\underset{\vee}{\mu\nu},\tau} = \varphi_{\rho\sigma}\gamma^{\sigma\tau}\varphi_{\tau\lambda}\Delta^{\lambda}_{\underset{\vee}{\mu\nu}}, \\ \overline{\overline{\Delta}}_{\mu\nu,\rho} = \Delta_{\underset{\vee}{\mu\nu},\overline{\overline{\rho}}} + \Delta_{\underset{\vee}{\rho\mu},\overline{\overline{\nu}}} + \Delta_{\underset{\vee}{\nu\rho},\overline{\overline{\mu}}}. \end{cases}$$

On poursuit alors le calcul en évaluant les expressions introduites en (10) par l'intermédiaire de deux quantités :

$$(11a)\qquad \begin{aligned} A_\rho \equiv \frac{1}{2}\gamma^{\mu\alpha}\gamma^{\nu\beta}\varphi_{\mu\nu}\Delta_{\underset{\vee}{\alpha\beta},\rho} \equiv \frac{1}{2}\gamma^{\alpha\mu}\gamma^{\nu\beta}\varphi_{\alpha\beta}\left(C_{\mu\nu\rho} - \frac{1}{2}\varphi_{\mu\nu\rho}\right) \\ - \frac{1}{2}g^{\alpha\beta}A_{\alpha\beta\rho} - B^{\mu}_{\mu\rho} - \partial_\rho \operatorname{Log}\frac{\gamma}{g}, \end{aligned}$$

$$(11b)\qquad B_\rho \equiv \frac{1}{2}\varphi^{\mu\nu}\Delta_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} \equiv \frac{1}{2}\left[\varphi^{\mu\nu}\left(C_{\mu\nu\rho} - \frac{1}{2}\varphi_{\mu\nu\rho}\right) + \partial_\rho \operatorname{Log}\frac{\varphi}{g} + g^{\alpha\beta}A_{\alpha\beta\rho}\right],$$

en posant

$$(11c)\qquad \Delta^{*}_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} \equiv \frac{\sqrt{-\gamma}}{2}\varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}\gamma^{\alpha\lambda}\gamma^{\beta\sigma}\Delta_{\underset{\vee}{\lambda\sigma},\rho}.$$

Le système (9) se transforme en

$$(12)\qquad \Delta_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} + \frac{2\sqrt{\varphi}}{\sqrt{-\gamma}}\Delta^{*}_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} + \Delta_{\underset{\vee}{\mu\nu},\overline{\overline{\rho}}} = R_{\mu\nu\rho},$$

où nous avons rassemblé dans R la valeur $R^{=}$ correspondant au cas des

équations homogènes et R′ issus de l'existence de $A_{\mu\nu\rho}$

$$(13)\quad \begin{cases} R_{\mu\nu\rho} \equiv \overline{R}_{\mu\nu\rho} + R'_{\mu\nu\rho}, \\ R'_{\mu\nu\rho} \equiv C_{\mu\nu\rho} + \left(1 - \frac{g}{\gamma} + \frac{\varphi}{\gamma}\right)\Delta'_{\mu\nu\rho} - (B_{\mu\rho}{}^{\sigma}\varphi_{\sigma\nu} - B_{\nu\rho}{}^{\sigma}\varphi_{\sigma\mu}) \\ \qquad - \gamma^{\sigma\lambda}\gamma^{\tau\pi}(\sqrt{\varphi}\,\varepsilon_{\mu\nu\sigma\tau} - \varphi_{\mu\nu}\varphi_{\sigma\tau})\Delta'_{\lambda\pi\rho} - \frac{1}{2}\sqrt{\varphi}\,\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}\gamma^{\alpha\lambda}\gamma^{\sigma\tau}\varphi_{\lambda\tau}\varphi^{\beta\eta}\Delta'_{\alpha\beta\eta} \\ \qquad + B'^{\pi}[\sqrt{\varphi}\,\gamma^{\sigma\lambda}(\varphi_{\sigma\nu}\varepsilon_{\mu\lambda\rho\pi} - \varphi_{\sigma\mu}\varepsilon_{\nu\lambda\rho\pi} - \varphi_{\lambda\pi}\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma})] \\ \qquad\qquad - A'_{\lambda}[\sqrt{\varphi}\,\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}\varphi^{\lambda\sigma} - \varphi_{\mu\nu}\delta^{\lambda}_{\rho}]. \end{cases}$$

Les termes primés correspondent toujours au cas où $A_{\mu\nu\rho} \neq 0$:

$$(14)\quad \begin{cases} A'_{\rho} \equiv -\frac{1}{2}(\gamma^{\alpha\mu}\gamma^{\beta\nu}\varphi_{\alpha\beta}C_{\nu\rho\mu} + g^{\alpha\beta}A_{\alpha\beta\rho} + 2B_{\mu\rho}{}^{\mu}.), \\ B'_{\rho} \equiv \frac{1}{2}(\varphi^{\mu\nu}C_{\mu\nu\rho} + g^{\mu\nu}A_{\mu\nu\rho}), \\ \Delta'_{\mu\nu\rho} \equiv -C_{\mu\nu\rho}. \end{cases}$$

Par des combinaisons linéaires de (12), (12)*, $(\overline{\overline{12}})$ il vient en définitive :

$$(15)\qquad (a^2 + b^2)\,\Delta_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} = a\,S_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} + b\,S^{*}_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho},$$

où a et b sont des fonctions des déterminants g, φ et γ. S est construit de $\overline{S}$ et S′, d'une manière semblable à R.

3° *Application.* — Lorsque le lagrangien a l'expression que nous avons indiquée ([7]) et comprend en particulier un terme quadratique $S_{\alpha}S_{\beta}$, les équations de transport prennent la forme

$$(16)\quad D_{\alpha}\mathfrak{g}^{\underset{+}{\beta}\underset{-}{\gamma}} + \frac{2}{3}k\,\delta^{\beta}_{\alpha}\mathfrak{g}^{\underline{\gamma\lambda}}S_{\lambda} \equiv g^{\beta\gamma}\partial_{\alpha}\sqrt{-g} + \sqrt{-g}\left\{\partial_{\alpha}g^{\beta\gamma} - g^{\beta\gamma}L^{\rho}_{\underline{\alpha\rho}} + g^{\beta\rho}L^{\gamma}_{\alpha\rho} + g^{\rho\gamma}L^{\beta}_{\rho\alpha} + \frac{2}{3}k\,\delta^{\beta}_{\alpha}g^{\underline{\gamma\lambda}}S_{\lambda}\right\} = 0.$$

Cette relation est équivalente à

$$(17)\qquad D_{\alpha}g_{\underset{+}{\mu}\underset{-}{\nu}} = A_{\mu\nu\alpha}, \qquad \text{avec}\quad A_{\mu\nu\alpha} \equiv \frac{k}{3}S_{\rho}g^{\underline{\rho\lambda}}(2g_{\alpha\nu}g_{\mu\lambda} - g_{\mu\nu}g_{\alpha\lambda}).$$

En remplaçant $A_{\mu\nu\alpha}$ par sa valeur dans (6) on détermine explicitement la connexion $L^{\rho}_{\mu\nu}$.

(*) Séance du 17 octobre 1960.

([1]) M. A. TONNELAT, *Théorie du champ unifié d'Einstein*, Gauthier-Villars.

([2]) M. A. TONNELAT, *Nuovo Cimento*, 10e série, 3, 1956, p. 902.

([3]) M. A. TONNELAT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2227.

([4]) KURSUNOGLU, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1369.

([5]) BONNOR, *Proc. Roy. Soc.*, A 226, 1954, p. 366.

([6]) STEPHENSON, *Nuovo Cimento*, 10, 1953, p. 1611.

([7]) J. LÉVY, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 747.

([8]) g est le déterminant de $g_{\mu\nu}$; k un scalaire; $\vee$, — désignent respectivement l'antisymétrie et la symétrie; S_{μ} le vecteur de torsion; $\partial_{\rho} \equiv \frac{\partial}{\partial x^{\rho}}$. Les notations sont celles de M. A. Tonnelat ([1]), ([3]).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La déviation des ondes lumineuses par le mouvement des milieux réfringents.* Note (*) de M. **André Metz**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il résulte de travaux antérieurs que le phénomène de la déviation des ondes par le mouvement des milieux ne s'applique pas à la lumière dans le vide ([1]), mais il s'applique aux ondes lumineuses dans les milieux réfringents en mouvement.

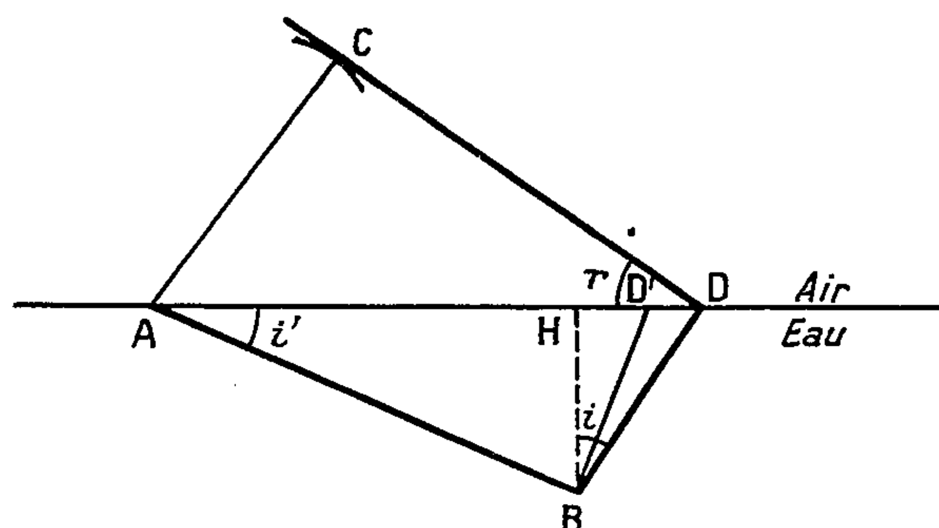


Fig. 1.

Soit par exemple une onde lumineuse (plane, ou assimilable, dans les limites de l'expérience, à une onde plane) venant de l'eau ([2]) et arrivant obliquement à la surface de séparation air-eau. Si l'eau est immobile par rapport au système de référence S du laboratoire, l'onde réfractée est donnée par la construction classique d'Huygens. Si l'eau est en mouvement vers la droite avec la vitesse v (soit S′ un système de référence lié à ce mouvement) on peut considérer — au premier ordre près en v/c — que l'onde, qui a la position AB au temps zéro de S, a aussi la même position au temps zéro du système S′.

Soit B le point de l'onde qui arrive sur la surface de séparation au bout du temps unité. Dans le système S′ la trajectoire de ce point est BD′ perpendiculaire à AB et $BD' = c'$ (vitesse de la lumière dans l'eau).

Pour le système S, il n'en est pas de même, car D′ est venu en D pendant le temps qui s'est écoulé (unité de temps).

Calculons D′D. Le mouvement du point de l'onde considéré se décompose en $BH = c' \cos i'$ qui reste inchangé, et $HD' = c' \sin i'$, qui doit se composer avec la vitesse v par la « loi de composition des vitesses » de la Relativité; on peut appliquer la formule simplifiée de Fresnel-Fizeau, puisque v est très petit.

On a donc

$$D'D = v\left(1 - \frac{c'^2 \sin^2 i'}{c^2}\right).$$

Si nous écrivons que AD' + D'D = AD, nous avons

$$\frac{c'}{\sin i'} + v\left(1 - \frac{c'^2 \sin^2 i'}{c^2}\right) = \frac{c}{\sin r},$$

formule qui nous donne r en fonction de i', ou inversement.

L'angle d'incidence observé dans le système S n'est pas i', mais $\widehat{\text{HBD}}$ que nous appellerons i. On a (*fig.* BHD'D)

$$\operatorname{tg} i = \frac{c' \sin i' + v\left(1 - \frac{c'^2 \sin^2 i'}{c^2}\right)}{c' \cos i'}.$$

formule qui donne i en fonction de i' ou inversement.

Il en résulte que lorsque l'eau est en mouvement, l'angle limite de réflexion totale est modifié par ce mouvement.

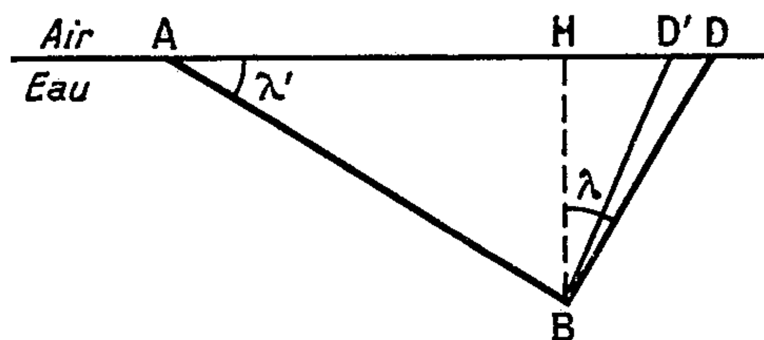


Fig. 2.

En effet, la réflexion totale se produit si la distance AD est égale ou inférieure à c. L'angle limite de l'onde est alors λ' tel que

$$\frac{c'}{\sin \lambda'} + v\left(1 - \frac{c'^2 \sin^2 \lambda'}{c^2}\right) = c.$$

En raison de la petitesse de v, $\sin \lambda'$ est très voisin de c'/c et peut être remplacé par cette valeur dans la parenthèse (au premier ordre, toujours). On a alors

$$\sin \lambda' = \frac{c'}{c - v\left(1 - \frac{c'^4}{c^4}\right)} \qquad \text{ou} \qquad \sin \lambda' = \frac{c'}{c}\left[1 + \frac{v}{c}\left(1 - \frac{c'^4}{c^4}\right)\right]$$

(pour l'eau $c'/c = 3/4$ et $1 - (c'^4/c^4) = 0{,}684$).

L'angle limite λ du rayon BD observé dans le système de référence S est alors donné par

$$\operatorname{tg} \lambda = \frac{\sin \lambda' + \frac{v}{c'}\left(1 - \frac{c'^4}{c^4}\right)}{\cos \lambda'} = \operatorname{tg} \lambda' + \frac{v}{c' \cos \lambda'}\left(1 - \frac{c'^4}{c^4}\right).$$

Si l'on appelle λ_0 l'angle limite lorsque $v = 0$, on voit que λ est plus grand que λ_0, et croît avec la vitesse v, car d'une part $\lambda' > \lambda_0$, et d'autre part $\lambda > \lambda'$.

Mais les différences sont de l'ordre de $\lambda_0 (v/c)$, ou $\lambda_0 (v/c')$. Or v ne peut guère être supérieur à quelques mètres par seconde : v/c et v/c' sont donc de l'ordre de $1/10^7$ à $1/10^8$.

Les modifications de la réfraction et de la réflexion totale de la lumière par le mouvement des milieux réfringents sont donc trop faibles pour être directement appréciables. Il y a lieu toutefois de noter leur existence, d'abord au point de vue théorique puisque ce cas se distingue ainsi de la propagation de la lumière dans le vide, et aussi en raison des conséquences et des applications indirectes qui peuvent en résulter.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) A. Metz, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2197 et 248, 1959, p. 1615. La déviation s'applique aux ondes mécaniques et aux ondes sonores (*voir* A. Metz, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3591, 3792 et 2955).

(2) Un raisonnement et un calcul tout à fait analogues s'appliquent au cas où la lumière vient de l'air et pénètre dans l'eau. L'exemple de l'onde venue de l'eau est ici choisi en vue de son application au problème de la réflexion totale (*voir* plus loin).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Étude d'une classe de potentiels permettant la résolution par itération de l'équation de Schrödinger.* Note de M. **Henri Cornille**, présentée par M. Louis de Broglie.

En étendant aux ondes $l \neq 0$ une méthode d'itération de A. Martin [1], il est utile de prendre des noyaux transformés de fonctions de Hankel [2]. Après avoir montré que ces transformations sont du type de Laplace, nous cherchons quelles classes de potentiels entraînent l'existence de ces noyaux et leur donnent la propriété permettant le procédé d'itération.

Considérons l'équation radiale de Schrödinger pour une particule dans un potentiel central $V(r, a)$, de paramètre $a > 0$ [$V(r, a)$ étant un potentiel décroissant au moins aussi vite que $1/r^2$]

$$(1)\quad \left(\frac{d^2}{dr^2} + K^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) U_l(K, r) = V(r, a)\, U_l(K, r) \qquad (\text{K étant réel ou complexe}).$$

Cherchons une solution de la forme

$$(2)\quad U_l(K, r) = h_l(Kr) + \int_0^\infty h_l((K+i\alpha)r)\,\rho(\alpha)\,d\alpha, \qquad \rho(\alpha) \equiv 0 \quad \text{pour} \quad \alpha < 0,$$

$h_l(\rho)$ étant ρ fois la fonction de « Hankel sphérique » de première espèce (onde sortante)

$$(3)\quad h_l(\rho) = (-i)^{l+1} e^{i\rho} \sum_{n=0}^{l} \left(\frac{i}{2\rho}\right)^n a_{l,n}, \qquad a_{l,n} = \frac{(l+n)!}{n!\,(l-n)!},$$

$$(4)\quad \int_0^\infty \rho(\alpha)[\alpha(\alpha - 2iK)]\, h_l((K+i\alpha)r)\,d\alpha$$
$$= V(r, a)\, h_l(Kr) + \int_0^\infty V(r, a)\, h_l((K+i\beta)r)\,\rho(\beta)\,d\beta,$$

Si nous avons montré que

$$(5)\quad \int_0^\infty f(\alpha, a, \beta, K)\, h_l((K+i\alpha)r)\,d\alpha \equiv 0$$

entraîne $f(\alpha, a, \beta, K) \equiv 0$ et qu'il existe un noyau $\mathcal{K}_l$ tel que

$$(6)\quad V(r, a)\, h_l((K+i\beta)r) = \int_0^\infty \mathcal{K}_l(\alpha, a, \beta, K)\, h_l((K+i\alpha)r)\,d\alpha,$$

la résolution de (1) se ramène à

$$(7)\quad \rho(\alpha)[\alpha(\alpha - 2iK)] = \mathcal{K}_l(\alpha, a, 0, K) + \int_0^\infty \mathcal{K}_l(\alpha, a, \beta, K)\,\rho(\beta)\,d\beta$$

Propriété A. — *Si* [3] *le noyau* $\mathcal{K}_l$ *vérifie* $\mathcal{K}_l \equiv 0$ *pour* $\alpha < a + \beta$ ($a > 0$, $\beta \geq 0$) *on voit que* $\rho(\alpha)$ *peut s'obtenir par itération comme dans* [1].

1. *Transformation par rapport à $h_l[(k+i\alpha)r]$ pour une fonction quelconque* :

(8) $$f(r)=\int_0^\infty \mathcal{H}_l(\alpha,\mathrm{K})\,h_l((\mathrm{K}+i\alpha)\,r)\,d\alpha,$$

(9) $$\frac{\partial}{\partial r}[r^l h_l(\mathrm{K}r)]=\mathrm{K}r^l h_{l-1}(\mathrm{K}r)$$

étant donnée la propriété (9), si nous appliquons aux deux membres de (8) l'opérateur $ie^{-i\mathrm{K}r}[(1/r)\,(\partial/\partial r)]^l\,r^l$; (en supposant que les conditions de dérivation sous le signe somme sont remplies, ce qui peut être vérifié après la détermination explicite de $\mathcal{H}_l$) nous avons ramené la transformation (8) à une transformation de Laplace

(10) $$\begin{cases} ie^{-i\mathrm{K}r}\left(\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial}{\partial r}\right)^l(r^l f(r))=\displaystyle\int_0^\infty \mathcal{H}_l(\alpha,\mathrm{K})\,[\mathrm{K}+i\alpha]^l e^{-\alpha r}\,d\alpha, \\ \text{d'où} \\ \mathcal{H}_l(\alpha)=\dfrac{1}{[\mathrm{K}+i\alpha]^l}\left[\dfrac{1}{2i\pi}\displaystyle\int_{-i\infty+\tau_0}^{+i\infty+\tau_0} e^{\alpha r}ie^{-i\mathrm{K}r}\left[\left(\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial}{\partial r}\right)^l(r^l f(r))\right]dr\right] \qquad (\tau_0>0). \end{cases}$$

Appelons D_l l'opérateur $ie^{-i\mathrm{K}r}[(1/r)\,(\partial/\partial r)]^l$.

Remarquons que (5) entraîne

$$\mathrm{D}_l\left(\int_0^\infty f(\alpha)\,r^l h_l((\mathrm{K}+i\alpha)\,r)\,d\alpha\right)\equiv\int_0^\infty f(\alpha)\,[\mathrm{K}+i\alpha]^l e^{-\alpha r}\,d\alpha\equiv 0, \qquad \text{d'où} \quad f\equiv 0,$$

Pour l'existence de l'originale dans la transformation de Laplace, nous nous reportons à la proposition de L. Schwartz [6] :

Propriété B. — *Pour que* F (r) *soit la transformée de Laplace d'une distribution* ($\mathrm{T}\in\mathrm{D}'_+$), *il faut et il suffit qu'il existe un demi-plan* $\mathcal{R}(r)>c>0$ *dans lequel* F (r) *holomorphe soit borné en module par un polynome en* $|r|$.

2. *Application à un potentiel* V (r, a). — Soit $a>0$:

a. On voit clairement sur la formule de décomposition [([5]), Note II] que si V et ses dérivées possèdent la propriété B; $\mathrm{D}_l[(r^l\,\mathrm{V}\,(r,a)\;h_l((\mathrm{K}+i\beta)r)]$ vérifie cette même propriété; l'existence du noyau $\mathcal{H}_l$ dans (6) en résulte.

b. Par contre, pour des potentiels gaussiens ou oscillants [e^{-ar^2} ou $e^{-ar}\cos(br)$]; $\mathrm{D}_l(r^l\mathrm{V}h_l)$ ne vérifiant pas cette propriété B, les noyaux $\mathcal{H}_l$ correspondant n'existent pas; la propriété A non plus.

c. $\mathrm{V}\,(r,a)=e^{-ar}/r^p$ (p entier algébrique) : $\mathcal{H}_l$ existe d'après ce qui précède (propriété B).

Pour ces potentiels, la propriété A existe aussi; en effet (6) s'écrit :

(11) $$e^{-(a+\beta)r}\sum_{n=0}^{l}\frac{d_{l,n}^{(\beta)}}{r^{p+n}}=\int_0^\infty \mathcal{H}_l(\alpha,a,\beta,\mathrm{K})\left[e^{-\alpha r}\sum_{n=0}^{l}\frac{d_{l,n}^{(\sigma)}}{r^n}\right]d\alpha, \qquad \text{où} \quad d_{l,n}^{(\beta)}=\left(\frac{i}{2(\mathrm{K}+i\beta)}\right)^n a_{l,n}.$$

Prenons la transformée inverse de Laplace de (11) par rapport à la variable r; les transformées des deux membres existent (propriété B)

(dans le second membre, nous pouvons justifier l'intervertion des intégrations après un calcul explicite du noyau $\mathcal{K}_l$). On a

$$(12)\qquad \mathcal{F}_l(\lambda, a, \beta) = \int_0^\infty \mathcal{K}_l(\alpha, a, \beta, \mathrm{K})\, \mathcal{G}_l(\lambda, \alpha)\, d\alpha.$$

Calculant $\mathcal{F}_l(\lambda, a, \beta)$ pour $\lambda \lessgtr a + \beta$; $\mathcal{G}_l(\lambda, \sigma)$ pour $\lambda \lessgtr \alpha$ et intégrant sur un grand cercle respectivement ($\lambda <$) à droite, ($\lambda >$) à gauche de l'axe imaginaire, on trouve

$$(13)\qquad \begin{cases} \mathcal{F}_l(\lambda, a, \beta) \equiv 0 & (\lambda < a + \beta), \\ \qquad\qquad \neq 0 & [\lambda > a + \beta (\text{si } p + l > 0)]; \end{cases}$$

$$(13')\qquad \begin{cases} \mathcal{G}_l(\lambda, \alpha) \equiv 0 & (\lambda < \alpha), \\ \qquad\qquad \neq 0 & [\lambda > \alpha (\text{si } l \neq 0)]. \end{cases}$$

L'intégration sur α dans (12) va donc de o à λ. Si nous prenons $\lambda < a + \beta$, le second membre est identiquement nul; $\mathcal{G}_l(\lambda, \alpha)$ indépendant de a et β est différent de o pour $\alpha < \lambda$ d'où $\mathcal{K}_l(\alpha, a, \beta, \mathrm{K}) \equiv 0$ pour $\alpha < a + \beta$.

Nous avons donc la propriété A dans les cas particuliers de $p = 1$, $a = \mu$ ([7]) (potentiel de Yukawa), $p = 0$ (potentiel exponentiel); d'autre part, on peut voir que la propriété d'itération reste vraie pour les potentiels de ([1])

$$\mathrm{V}(r) = \mathrm{V}_0 e^{-\mu r} \int_0^\infty \mathrm{C}(\alpha)^{-\alpha r}\, d\alpha, \qquad |\mathrm{C}(\alpha)| < \mathrm{M},$$

les conditions du a étant remplies. Remarquons que $e^{-br} r^{-p}$ (p entier > 1) et $e^{-br} r^{p}$ (p entier $\geqq 0$) ont respectivement pour originales de Laplace $[1/(p-1)!]\, (\lambda - b)^{p-1}\, \theta(\lambda - b)$ et $\delta^{(p)}(\lambda - b)$; les propriétés (13) et (13') sont immédiates.

([1]) A. Martin, *Nuovo Cimento*, 10, n° 14, 1959, p. 403; n° 15, 1960, p. 99.
([2]) Cette idée a été suggérée par M. le Professeur Fubini.
([3]) V. de Alfaro et Rossetti ([4]); Bertocchi, Geolin, Tonin ([5]) ont trouvé ce résultat par une méthode entièrement différente en utilisant un potentiel $e^{-\mu r} r^{-1}$ et ont donné une expression du noyau correspondant. Les auteurs ([4]) ont utilisé ces résultats pour étudier les propriétés analytiques des amplitudes de la photodésintégration du deutéron.
([4]) V. de Alfaro et Rossetti (sous presse).
([5]) L. Bertocchi, C. Geolin et M. Tonin (sous presse).
([6]) L. Schwartz, *Transformation de Laplace*, C. D. U., p. 13-17.
([7]) Nous n'avions pas eu connaissance des résultats des auteurs ([4]) et ([5]) lorsque nous avons fait cette étude.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Orsay.*)

ÉLECTROACOUSTIQUE. — *Sur l'entretien simultané de deux fréquences propres d'un système de tuyaux sonores couplés.* Note (*) de M. **Gérard Bousseau**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Si, à un tuyau sonore entretenu sur son fondamental par un procédé électro-acoustique, on couple un autre tuyau passif de longueur réglable, on obtient, pour certains réglages qu'on peut déterminer expérimentalement avec précision, l'entretien *simultané* de deux fréquences propres du système.

Le tuyau primaire T_1 est introduit dans une boucle de réaction comprenant un amplificateur à basse fréquence A, un haut-parleur HP monté sur un baffle plan et une sonde microphonique M prélevant la pression acoustique au milieu de la longueur L du tuyau (*figure*).

Nous avons déjà montré ([1]) qu'il est possible de régler le gain A et d'annuler le déphasage total de la réaction pour entretenir le fondamental du tuyau ouvert aux deux bouts.

La fréquence entretenue est stable par suite de la sélectivité convenable du tuyau jouant ici le rôle d'un réseau sélectif déphaseur. La fréquence est mesurée à l'aide d'un fréquencemètre électronique à $\pm$ 0,1 Hz. Une variation du déphasage de 10° ne produit qu'une variation de fréquence de 0,2 Hz sur 160, pour un tuyau de longueur 100 cm et de diamètre 8 cm.

A ce tuyau oscillateur, nous allons coupler un tuyau secondaire T_2 de même diamètre et de longueur variable L' (*figure*) placé à une distance réglable d. On peut faire varier L' de 80 à 120 cm en utilisant deux tuyaux coulissant l'un dans l'autre. Une graduation permet de lire directement la valeur de L'. Le tuyau T_2 est monté sur un banc d'optique ce qui permet des déplacements longitudinaux repérables par la distance d.

Nous appellerons N et N' les fréquences de résonance sur le fondamental des tuyaux T_1 et T_2 isolés, et N_1 et N_2 les fréquences propres du système couplé.

On retrouve la même allure de variation de l'amplitude et de la fréquence de l'oscillateur qu'avec les circuits électriques soit en fonction du couplage d soit en fonction de la longueur L' du secondaire.

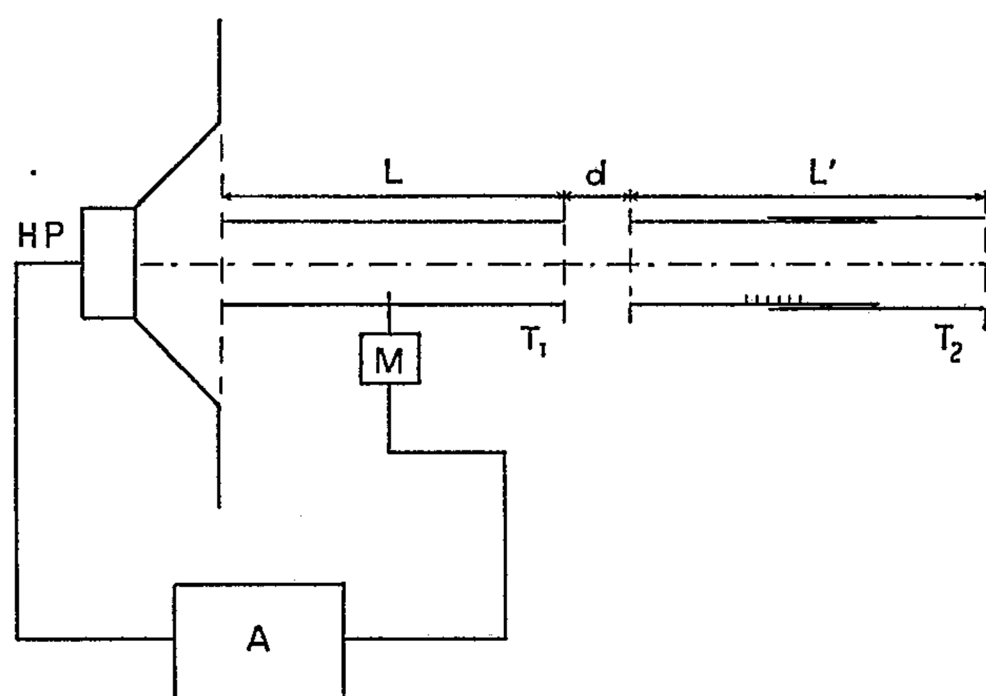
Pour un couplage serré ($d \simeq 0,5$ cm) l'oscillateur, qui fonctionnait par exemple sur la fréquence la plus basse N_1, saute brusquement sur la fréquence la plus élevée N_2 pour un sens de réglage de L' et *vice versa* pour l'autre sens de réglage.

Cependant le passage d'une fréquence à l'autre s'accompagne de battements et, *pour certains réglages, ces battements peuvent durer des heures entières ce qui prouve que deux fréquences peuvent être simultanément entretenues.*

Ces réglages sont critiques mais, s'ils sont correctement faits, la stabilité est parfaite. On peut, en effet, introduire une feuille de papier entre les deux tuyaux afin de supprimer le couplage; la fréquence de l'oscillateur est modifiée mais, dès qu'on retire l'obstacle, les battements réapparaissent.

Afin de déterminer les conditions exactes du réglage, nous avons fait une étude expérimentale systématique en recherchant, en oscillations forcées, les fréquences de résonance du système et leurs amplitudes relatives à la résonance.

Pour cela, le haut-parleur d'excitation est attaqué par un générateur à basse fréquence dont la tension de sortie V est maintenue constante et



la fréquence variable. On recherche les fréquences qui donnent un maximum de tension e à la sortie de la sonde microphonique. On observe ainsi des « pics » au passage sur chaque fréquence de résonance du système. On détermine deux fréquences de résonance N_1 et N_2 et les amplitudes correspondantes e_1 et e_{-2} au milieu du primaire. On mesure, en outre, le déphasage entre e et V pour chaque fréquence de résonance. Lorsqu'on rétablira le montage d'entretien de la figure 1, ce déphasage sera celui de la réaction, pour la fréquence considérée.

On constate ainsi qu'il existe certaines valeurs de d et de L' pour lesquelles les tensions e_1 et e_2 ont *la même amplitude* alors que les déphasages φ_1 et φ_2 sont faibles.

Nous avons obtenu par exemple pour $L' = 102$ cm : $d = 0{,}5$ cm et pour $L' = 100$ cm : $d = 0{,}4$ cm.

Ces réglages correspondent *rigoureusement* aux conditions de l'entretien simultané des deux fréquences.

Si l'on mesure les battements obtenus et si on les compare à la différence des fréquences relevées en oscillations forcées, on trouve une fréquence

de battement bien inférieure à la différence des deux fréquences. Les valeurs de φ_1 et de φ_2 ne pouvant procurer que des variations très faibles, on a certainement un *entraînement de fréquence* dû à la non-linéarité de l'oscillateur. C'est d'ailleurs en étudiant de plus près cette non-linéarité qu'on pourra tenter de donner une explication théorique de la *stabilité de ces oscillations simultanées.*

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) G. Bousseau, *J. Phys. Rad.*, 20, no 10, 1959, p. 47 S.

(*Laboratoire de Radioélectricité, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

MAGNÉTISME. — *Influence de la résonance ferromagnétique sur la résistance électrique d'un métal.* Note (*) de M. **André Bassompierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'établissement de la résonance ferromagnétique a pour effet de créer des magnons, donc de produire des déviations de spin. Les collisions des électrons de conduction avec ces défauts dans l'alignement des spins font apparaître une augmentation de la résistance électrique que nous avons cherché à évaluer.

Le temps de relaxation spin-réseau t_1 étant beaucoup plus long que le temps de relaxation spin-spin, l'ensemble du spectre des magnons se trouve rapidement excité, bien que la résonance n'excite directement que le bas du spectre. Nous supposons que les magnons sont alors en équilibre statistique à une température T_S et que les électrons de conduction sont aussi en équilibre statistique à une température T égale à celle du réseau. Nous supposons cette température T très basse, de sorte que les électrons de conduction sont au voisinage de la surface de Fermi.

1. *Évaluation de la température des magnons.* — Soit $\mathfrak{P}$ la puissance radiofréquence absorbée dans l'épaisseur de peau δ du métal à la résonance. L'absorption de cette énergie augmente l'énergie totale U des magnons et élève leur température T_S. D'autre part, les magnons sont en contact thermique avec le réseau; d'où un refroidissement $(\partial U/\partial t)_{\mathcal{R}}$ tel que $dT_S/dt = -(T_S - T)/t_1$. La diffusion des magnons hors de l'épaisseur de peau, vers l'intérieur du métal, tend aussi à abaisser la température. Nous négligerons ce dernier processus en supposant que l'épaisseur du métal est voisine de δ. La loi de la conservation de l'énergie nous montre que

$$\mathfrak{P} + \frac{\partial U}{\partial t} + \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{\mathcal{R}} = 0. \tag{1}$$

En régime stationnaire $\partial U/\partial t = 0$. D'après la théorie des ondes de spin, U est de la forme $\alpha T_S^{5/2}$. Soit $\mu' - i\mu''$ la perméabilité du métal à la résonance, H_1 l'amplitude du champ radiofréquence et ν sa fréquence. L'équation (1) devient ainsi

$$\frac{1}{4}\mu'' H_1^2 \nu = \frac{5}{2}\alpha T_S^{\frac{3}{2}}(T_S - T)\, t_1^{-1}. \tag{2}$$

Cette équation permet d'obtenir T_S en utilisant la valeur expérimentale de t_1.

2. *Interaction électron-magnon.* — Nous considérons la diffusion cohérente des électrons de conduction par les ondes de spin. Lorsqu'un électron de conduction (situé en $\vec{r}_i$, spin $\vec{S}_i$) passe au voisinage d'un ion (situé en $\vec{r}_p$, spin $\vec{S}_p$) il subit une interaction d'échange $J'\,\vec{S}_p.\vec{S}_i$ où J' est une fonction

rapidement décroissante de $|\vec{r}_i - \vec{r}_p|$. L'énergie $\mathcal{H}$ d'interaction de cet électron avec l'ensemble des ions est ainsi de la forme

$$\mathcal{H} = \mathrm{J}\sum_p \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_p)\,\vec{\mathrm{S}}_p.\vec{\mathrm{S}}_i, \tag{3}$$

où δ est la fonction de Dirac. Soit a_K l'opérateur d'annihilation d'un magnon d'impulsion $\hbar\mathrm{K}$. L'approximation des ondes de spin conduit à introduire dans (3) :

$$\mathrm{S}_{p+} = (2\mathrm{S})^{\frac{1}{2}} a_p, \qquad \mathrm{S}_{p-} = (2\mathrm{S})^{\frac{1}{2}} a_p^\star, \qquad \mathrm{S}_{pz} = \mathrm{S} - a_p^\star a_p,$$

où S est le spin d'un ion et

$$a_p = \mathrm{N}^{-\frac{1}{2}}\sum_\mathrm{K} e^{i\vec{\mathrm{K}}.\vec{r}_p} a_\mathrm{K} \qquad \text{(N, nombre total d'ions)}$$

$\mathcal{H}$ devient

$$\begin{aligned}\mathcal{H} = {} & \mathrm{J}\sum_p \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_p)\left[\mathrm{S} - \mathrm{N}^{-1}\sum_{\mathrm{KK'}} e^{-i(\vec{\mathrm{K}}'-\vec{\mathrm{K}}).\vec{r}_p} a_{\mathrm{K}'}^\star a_\mathrm{K}\right]\mathrm{S}_{iz} \\ & + \mathrm{J}\,\frac{1}{2}(2\mathrm{S})^{\frac{1}{2}}\mathrm{N}^{-\frac{1}{2}}\sum_{p\mathrm{K}} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_p)\left[e^{i\vec{\mathrm{K}}.\vec{r}_p} a_\mathrm{K}\mathrm{S}_{i-} + e^{-i\vec{\mathrm{K}}.\vec{r}_p} a_\mathrm{K}^\star \mathrm{S}_{i+}\right].\end{aligned} \tag{3'}$$

Nous supposerons que la fonction d'onde de l'électron de conduction est une onde plane $\mathrm{V}^{-1}\,e^{i\vec{k}.\vec{r}}$ (V, volume du métal). L'énergie d'un électron $\vec{k}$ sur la surface de Fermi étant beaucoup plus grande que celle d'un magnon, les collisions électroniques sont presque élastiques et nous pouvons admettre que l'électron est encore sur la surface de Fermi, en $\vec{k}'$, après la collision.

3. *Évaluation de la résistance électrique.* — Soit $\mathrm{P}(\vec{k}, \vec{k}')\,d\mathrm{S}$ la probabilité pour qu'un électron de conduction subisse la transition de $\vec{k}$ en $\vec{k}'$ situé dans l'angle solide $d\mathrm{S}$ par interaction avec les magnons. La résistivité électrique qui résulte de ces collisions est égale à $m\,(ne^2\,\tau)^{-1}$, où m est la masse efficace de l'électron, n le nombre d'électrons libres par unité de volume, e la charge de l'électron et τ le temps de relaxation défini par

$$\frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos\theta)\,\mathrm{P}(\vec{k}, \vec{k}')\,d\mathrm{S} \qquad (\theta, \text{angle entre } \vec{k} \text{ et } \vec{k}').$$

L'interaction (3') conduit à trois sortes de processus. Le premier terme $\mathcal{H}_1$ donne un effet Raman (annihilation d'un magnon K et création d'un magnon K') dont la probabilité est

$$\mathrm{P}_1(\vec{k}, \vec{k}')\,d\mathrm{S} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle k', n_{\mathrm{K}'} + 1, n_\mathrm{K} - 1|\mathcal{H}_1|k, n_{\mathrm{K}'}, n_\mathrm{K}\rangle|^2 g(k')\,d\mathrm{S},$$

$g(k)$ est la densité des états sur la surface de Fermi, n_K est le nombre de magnons K à la température $\mathrm{T_S}$, soit $[\exp(\mathrm{A} + \mathrm{B}\,\mathrm{K}^2/k_\mathrm{B}\mathrm{T_S}) - 1]^{-1}$, $\mathrm{A} + \mathrm{BK}^2$ étant l'énergie des magnons K. L'élément de matrice de $\mathcal{H}_1$ n'est différent de zéro que si $\vec{k} - \vec{k}' + \vec{\mathrm{K}} - \vec{\mathrm{K}}' = 0$, d'où la conservation de

l'impulsion. Nous obtenons ainsi pour ce processus Raman :

$$\frac{1}{\tau_1} = 1{,}16\, J^2\, m k_F h^{-3} \left(\frac{k_B T_S}{B}\right)^{\frac{3}{2}}, \tag{4}$$

h est la constante de Planck, k_F l'impulsion de l'électron sur la surface de Fermi et k_B la constante de Boltzmann.

Le second terme de $\mathcal{H}$ donne une transition électronique avec annihilation d'un magnon K et conservation de l'impulsion $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}$. Nous obtenons pour ce processus le temps de relaxation τ_2 :

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{\pi^2 J^2 N m k_B T_S}{h^3 \nu B k_F}. \tag{5}$$

Le troisième terme de $\mathcal{H}$ correspond à la création d'un magnon. A basse température ce processus est moins efficace puisque très peu d'électrons sont excités.

4. *Application au nickel.* — Nous considérons le nickel cubique à face centrée. Supposons que la résonance ferromagnétique et la variation de résistance électrique soient observées simultanément à $T = 10^{\circ}$ K, et que le champ radiofréquence H_1 soit de 1 gauss et de fréquence $\nu = 24\,400$ MHz. Les paramètres que nous avons introduits ont les valeurs suivantes ([2]) :

$$A = (1{,}61).10^{-16}\,\text{erg}, \qquad B = (39{,}2).10^{-30}\,\text{erg.cm}^2,$$
$$k_F = (1{,}48).10^{8}\,\text{cm}^{-1}, \qquad J = (77).10^{-14}\,\Omega.\text{erg.cm}^3,$$
$$\Omega = \frac{V}{N} = (10{,}90).10^{-24}\,\text{cm}^3.$$

Les valeurs de ces paramètres donnent pour τ_1 et τ_2 d'après (4) et (5) :

$$\tau_1 = 4.10^{-9}\,T_S^{-\frac{3}{2}}, \qquad \tau_2 = 2.10^{-10}\,T_S^{-1}\,\text{s}.$$

Le temps de relaxation spin réseau t_1 est mal connu. A température ordinaire il est de l'ordre de 10^{-7} s. Les théories d'Akhieser et de Kittel ([1]) montrent que t_1 croît lorsque la température T diminue. Supposons que t_1 soit de l'ordre de 10^{-5} s à 10° K. L'équation (2) montre alors que $T_S - T \sim 10$. Le processus direct serait donc le plus efficace et donnerait un temps de relaxation électronique τ_2 de l'ordre de 10^{-11} s. A 10° K le temps de relaxation électronique intrinsèque (indépendant de la résonance) est de l'ordre de 10^{-14} s. On doit donc pouvoir observer une variation relative de résistance électrique de l'ordre de 10^{-3} ([3]).

(*) Séance du 7 novembre 1960.

([1]) AKHIESER, *J. Phys. U. S. S. R.*, 10, 1946, p. 217; KITTEL, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 232.

([2]) ZENER, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 196; HOLSTEIN, *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 1098.

([3]) L'expérience est en cours au Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité de la Faculté des Sciences de Paris.

(*Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité de la Sorbonne,*
B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Intégration numérique de l'équation du mouvement d'une particule dans un champ électromagnétique.* Note (*) de Mlle **Renée Lapeyre**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Nous proposons dans cette Note des formules permettant d'intégrer numériquement, par la méthode de Runge-Kutta, un système d'équations différentielles du second ordre, correspondant au mouvement d'une particule dans l'espace.

En Optique électronique classique, l'équation générale du mouvement d'une particule de masse m et de charge q, se déplaçant avec une vitesse $\vec{v}$ dans un champ électromagnétique $(\vec{E}, \vec{B})$ est

$$m\frac{d^2\vec{M}}{dt^2} = q\left\{\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}\right\}.$$

La trajectoire d'une particule dans l'espace est donc la solution, pour des conditions initiales données, d'un système différentiel de trois équations du second ordre, qu'on peut écrire sous la forme

$$(1)\quad \begin{cases} \ddot{x}^1 = a_{12}(x^1, x^2, x^3;\, t)\dot{x}^2 + a_{13}(x^1, x^2, x^3;\, t)\dot{x}^3 + b_1(x^1, x^2, x^3;\, t), \\ \ddot{x}^2 = a_{23}(x^1, x^2, x^3;\, t)\dot{x}^3 + a_{23}(x^1, x^2, x^3;\, t)\dot{x}^1 + b_2(x^1, x^2, x^3;\, t), \\ \ddot{x}^3 = a_{31}(x^1, x^2, x^3;\, t)\dot{x}^1 + a_{32}(x^1, x^2, x^3;\, t)\dot{x}^2 + b^2(x^1, x^2, x^3;\, t). \end{cases}$$

Nous nous proposons dans cette Note, d'établir des formules permettant d'intégrer numériquement par la méthode de Runge-Kutta le système différentiel (1), en nous limitant au cas des phénomènes permanents, c'est-à-dire pour lesquels les a_{ij} et les b_i ne dépendent pas de t.

Désignons par $x^k(t)$ la solution envisagée de (1) et soient x^k_n et $\dot{x}^k_n$ les valeurs obtenues au temps t_n pour $x^k(t_n)$ et $\dot{x}^k(t_n)$; calculons au temps $t_{n+1} = t_n + h$, x^k_{n+1} et $\dot{x}^k_{n+1}$ au moyen des formules générales suivantes :

$$t_{ni} = t_n + \theta_i h; \quad x^k_{ni} = x_n + h\theta_i\dot{x}_n + \frac{h^2}{2}\sum_{j=0}^{i-1} B^k_{ij}\ddot{x}_{nj}; \quad \dot{x}^k_{ni} = \dot{x}_n + h\sum_{j=0}^{i-1} A^k_{ij}\ddot{x}_{nj} \quad (k = 1, 2, 3)$$

avec

$$x^k_{n0} = x_n, \quad \dot{x}^k_{n0} = \dot{x}_n, \quad x^k_{nq} = x_{n+1}, \quad \dot{x}^k_{nq} = \dot{x}_{n+1}.$$

A^k_{ij} et B^k_{ij} sont des paramètres que nous déterminerons par comparaison avec les développements limités en série de Taylor de $x^k_{n+1}(x)$ et $\dot{x}^k_{n+1}(x)$ au voisinage de x^k_n.

A l'ordre $q = 2$, le choix $\theta_1 = 1$ conduit aux relations

$$B^k_{20} = \frac{2}{3}, \quad B^k_{21} = \frac{1}{3}, \quad A^k_{10} = 1, \quad A^k_{20} = \frac{1}{2}, \quad A^k_{21} = \frac{1}{2}.$$

Les formules correspondantes permettent de calculer x^k et $\dot{x}^k$ avec des erreurs d'ordre respectivement 4 et 3 en h.

A l'ordre $q = 4$, il est possible de déterminer les paramètres A^k_{ij} et B^k_{ij} de manière à obtenir des ordres d'erreurs qui soient successivement 5 pour le calcul de x^k et 4 pour le calcul de $\dot{x}^k$; dans ce cas, les relations qui lient A^k_{ij} et B^k_{ij} sont

$$B^k_{40} + B^k_{41} + B^k_{42} + B^k_{43} = 1, \qquad A^k_{40} + A^k_{41} + A^k_{42} + A^k_{43} = 1.$$

$$B^k_{41}\theta_1 + B^k_{42}\theta_2 + B^k_{43}\theta_3 = \frac{1}{3}, \qquad A^k_{41}\theta_1 + A^k_{42}\theta_2 + A^k_{43}\theta_3 = \frac{1}{2},$$

$$B^k_{41}\theta_1^2 + B^k_{42}\theta_2^2 + B^k_{43}\theta_3^2 = \frac{1}{6}, \qquad A^k_{41}\theta_1^2 + A^k_{42}\theta_2^2 + A^k_{43}\theta_3^2 = \frac{1}{3};$$

$$B^k_{41}A^j_{10} + B^k_{42}(A^j_{20} + A^j_{21}) + B^k_{43}(A^j_{30} + A^j_{31} + A^j_{32}) = \frac{1}{3} \qquad (j \neq k),$$

$$B^k_{41}B^j_{10} + B^k_{42}(B^j_{20} + B^j_{21}) + B^k_{43}(B^j_{30} + B^j_{31} + B^j_{32}) = \frac{1}{6},$$

$$B^k_{41}\theta_1 A^j_{10} + B^k_{42}\theta_2(A^j_{20} + A^j_{21}) + B^k_{43}\theta_3(A^j_{30} + A^j_{31} + A^j_{32}) = \frac{1}{6} \qquad (j \neq k),$$

$$B^k_{42}A^j_{21}\theta_1 + B^k_{43}[A^j_{31}\theta_1 + A^j_{32}\theta_2] = \frac{1}{12} \qquad (j \neq k),$$

$$B^k_{42}A^j_{21}A^l_{10} + B^k_{43}[A^j_{31}A^l_{10} + A^j_{32}(A^l_{20} + A^l_{21})] = \frac{1}{12} \qquad (j \neq k,\ l \neq j),$$

$$A^k_{41}A^j_{10} + A^k_{42}(A^j_{20} + A^j_{21}) + A^k_{43}(A^j_{30} + A^j_{31} + A^j_{32}) = \frac{1}{2} \qquad (j \neq k),$$

$$A^k_{41}B^j_{10} + A^k_{42}(B^j_{20} + B^j_{21}) + A^k_{43}(B^j_{30} + B^j_{31} + B^j_{32}) = \frac{1}{3},$$

$$A^k_{41}A^j_{10}\theta_1 + A^k_{42}(A^j_{20} + A^j_{21})\theta_2 + B^k_{43}(A^j_{30} + A^j_{31} + A^j_{32})\theta_3 = \frac{1}{3} \qquad (j \neq k),$$

$$A^k_{42}A^j_{21}\theta_1 + A^k_{43}[A^j_{31}\theta_1 + A^j_{32}\theta_2] = \frac{1}{6} \qquad (j \neq k),$$

$$A^k_{42}A^j_{21}A^l_{10} + A^k_{43}[A^j_{31}A^l_{10} + A^j_{32}(A^l_{20} + A_{21})] = \frac{1}{6} \qquad (j \neq k,\ l \neq j).$$

Celles-ci sont vérifiées, en particulier, par le système de valeurs suivant :

$$\theta_1 = \theta_2 = \frac{1}{2}, \qquad \theta_3 = 1,$$

$$B^k_{10} = \frac{1}{4}, \qquad B^k_{20} = \frac{1}{4}, \quad B^k_{21} = 0,$$

$$B^k_{30} = 0, \quad B^k_{31} = 0, \quad B^k_{32} = 1, \qquad B^k_{40} = \frac{1}{3} \quad B^k_{41} = \frac{1}{3}, \quad B^k_{42} = \frac{1}{3}, \quad B^k_{43} = 0;$$

$$A^k_{10} = \frac{1}{2}, \qquad A^k_{20} = 0, \quad A^k_{21} = \frac{2}{1},$$

$$A^k_{30} = 0, \quad A^k_{31} = 0, \quad A^k_{32} = 1, \qquad A^k_{40} = \frac{1}{6}, \quad A^k_{41} = \frac{1}{3}, \quad A^k_{42} = \frac{1}{3}, \quad A^k_{43} = \frac{1}{6}.$$

Ces deux groupes de formules ont été appliqués à l'intégration numérique du système différentiel :

$$\ddot{x}^1 = -\frac{e}{m}B\dot{x}^2 - eE, \quad \ddot{x}^2 = \frac{e}{m}B\dot{x}^1, \quad \ddot{x}^3 = 0, \quad \text{avec} \quad x^k_0 = 0, \quad \dot{x}^k_0 = 1, \quad h = 10^{-12}$$

qui correspond au mouvement d'un électron dans un champ électrique et un champ magnétique uniformes et perpendiculaires l'un à l'autre avec

$$E = 10^6 \text{ V/m}, \quad B = 0,2 \text{ Wb/m}^2.$$

La troisième équation donne par intégration directe, $x^3 = t$ et $\dot{x}^3 = 1$.

Les résultats numériques obtenus pour x^1 et x^2 sont présentés dans les tableaux ci-dessous :

$t.10^{10}$.	$-x^1.10^4$ exact.	$\Delta x^1.10^4$. $q = 2$.	$q = 4$.	$-x^2.10^4$ exact.	$\Delta x^2.10^4$. $q = 2$.	$q = 4$.
0,00......	0,000 000 000 0	000 000.10^{-10}	0.10^{-10}	0,000 000 000 0	000 000.10^{-10}	— 0.10^{-10}
0,40......	0,014 074 147 1	006 356 »	0 »	0,000 330 287 4	000 227 »	— 3 »
0,80......	0,056 226 943 7	027 152 »	1 »	0,002 640 581 1	002 241 »	— 6 »
1,20......	0,126 249 559 8	062 099 »	2 »	0,008 901 080 9	008 070 »	— 9 »
1,60......	0,223 795 095 6	110 690 »	3 »	0,021 062 417 0	019 701 »	—12 »
2,00......	0,348 380 299 4	172 214 »	5 »	0,041 045 986 1	039 067 »	—15 «

$t.10^{10}$.	$-\dot{x}^1$ exact.	$\Delta\dot{x}^1$. $q = 2$.	$q = 4$.	$-\dot{x}^2$.	$\Delta\dot{x}^2$. $q = 2$.	$q = 4$.
0,00.....	0 000 001,000	000,000	0,000	0 000 001,000	000,000	0,000
0,40.....	0 703 417,694	036,285	0,001	0 024 769,499	002,077	0,000
0,80.....	1 403 351,577	072,099	0,001	0 098 958,420	009,251	0,000
1,20.....	2 096 333,097	106,923	0,002	0 222 198,225	021,449	0,000
1,60.....	2 778 929,146	140,171	0,003	0 393 878,368	038,554	0,001
2,00.....	3 447 758,064	171,394	0,003	0 613 148,327	060,398	0,001

Nous donnerons dans un article publié aux *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse* des formules valables pour un système mis sous forme canonique et relatif aux phénomènes permanents ou variables.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le tracé du diagramme d'un couplage cascade utilisant des redresseurs à semi-conducteurs.* Note (*) de MM. **Max Teissié-Solier** et **Paul Pouts**, transmise par M. Charles Camichel.

Détermination de divers éléments susceptibles de permettre un tracé effectif du diagramme de fonctionnement du couplage cascade ci-dessus visé.

Dans la présente Note, les auteurs se proposent d'examiner les conditions d'établissement du diagramme relatif au dispositif représenté sur la figure 1. Ce montage permet d'assurer d'une manière fort satisfaisante le réglage de la vitesse d'un moteur asynchrone d'induction triphasé ([1]).

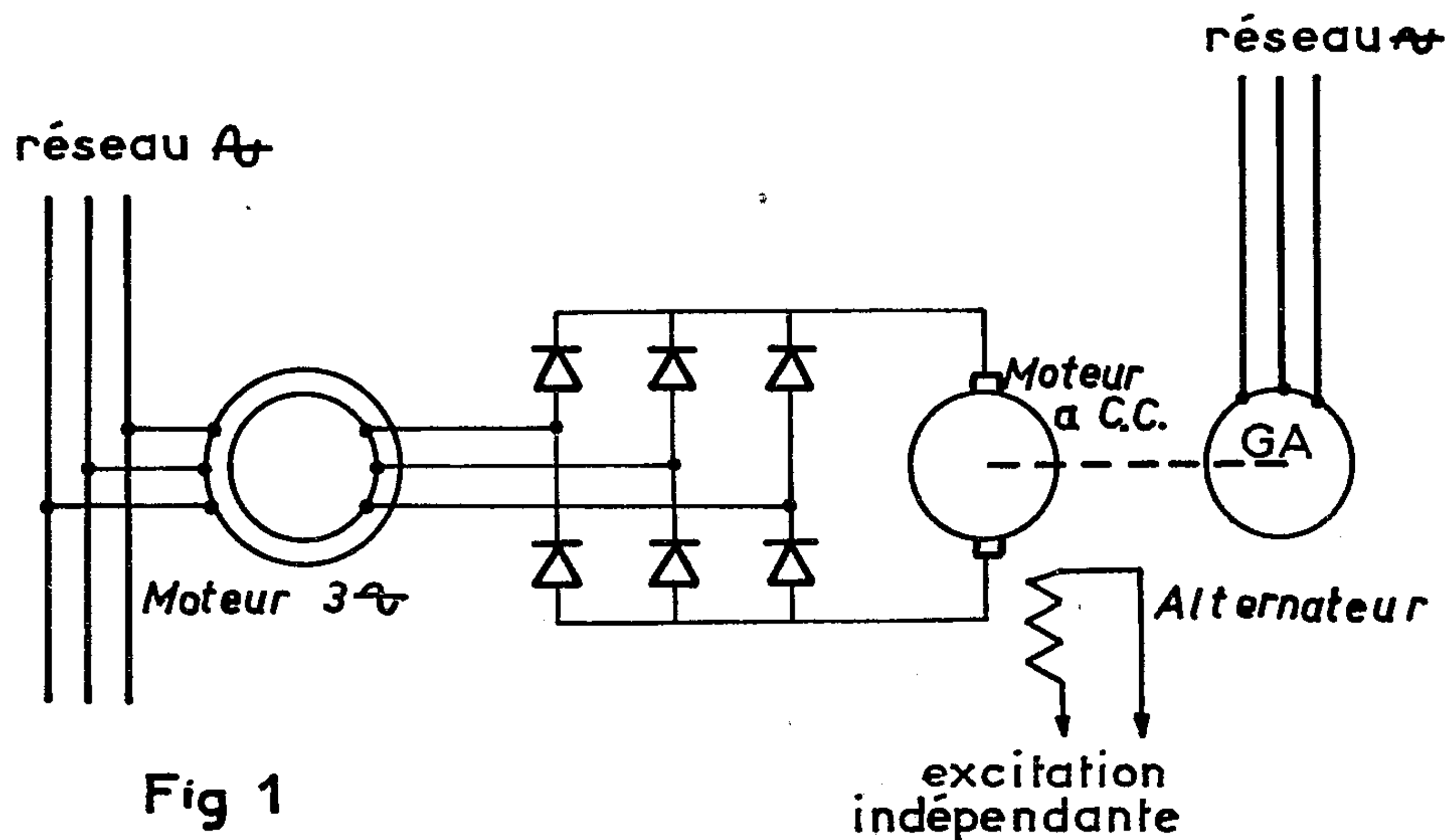


Fig 1

Le circuit secondaire ne comporte, pour les fréquences correspondant aux fonctionnements normaux, que des résistances et des inductances branchées en série. La mutuelle inductance cyclique $\mathcal{M}$ entre primaire et secondaire n'est pas affectée par le régime particulier imposé au système. Les équations du fonctionnement peuvent alors, en utilisant les inductances cycliques, être mises sous la forme

$$V_1 = r_1 I_1 + j\mathcal{L}_1 \omega I_1 + j\mathcal{M}\omega I_2,$$
$$0 = \rho_2 I_2 + j\lambda_2 g\omega I_2 + j\mathcal{M} g\omega I_1.$$

En éliminant I_2 on obtient comme valeur de l'impédance du système

$$\frac{r_1\left(1+\dfrac{\rho_2^2}{g^2}\,\dfrac{1}{\lambda_2^2\omega^2}\right)+\dfrac{\rho_2}{g}\left(\dfrac{m}{\lambda_2}\right)^2}{1+\dfrac{\rho_2^2}{g^2}\,\dfrac{1}{\lambda_2^2\omega^2}} + j\,\frac{\dfrac{\rho_2^2}{g^2}\,\dfrac{\mathcal{L}_1\omega}{\lambda_2^2\omega^2}+N_1\omega}{1+\dfrac{\rho_2^2}{g^2}\,\dfrac{1}{\lambda_2^2\omega^2}}.$$

— Les inductances $\mathcal{L}_1$ et $\mathcal{M}$ sont déterminées par les méthodes classiques en alimentant, soit le primaire, soit le secondaire du moteur M, le second enroulement restant ouvert.

— λ_2 englobe l'inductance cyclique $\mathcal{L}_2$ du rotor et une inductance apparente du moteur de récupération vue à travers la cellule du redresseur.

— N_1 inductance des fuites totales ramenées au primaire, prend de son côté, la forme

$$N_1 = \mathcal{L}_1 - \frac{\mathcal{M}^2}{\lambda_2}.$$

Le moteur asynchrone étudié est tétrapolaire et présente une puissance de 6 ch.

Pour déterminer N_1 et, par suite, λ_2 nous avons utilisé une méthode de « résonance parallèle » (2) en superposant à la tension normale d'alimen-

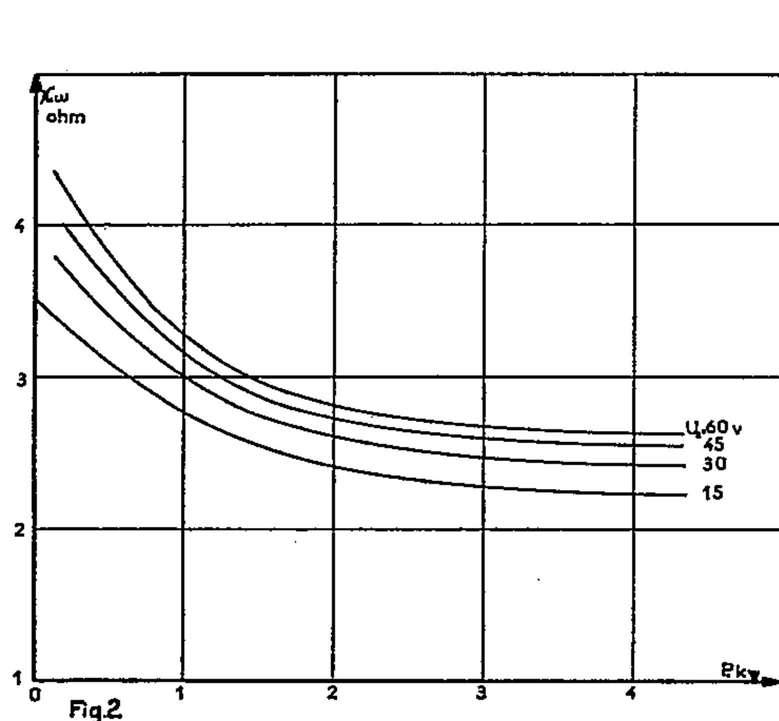


Fig.2

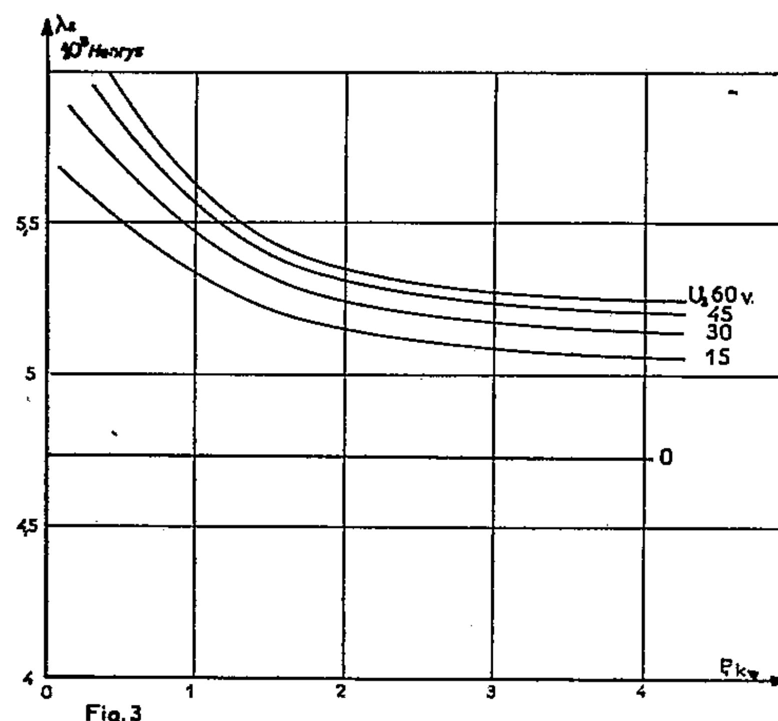


Fig.3

tation, un système de tensions à fréquence élevée (600 Hz environ) et en branchant des condensateurs variables aux bornes du primaire.

Les courants haute fréquence de pulsation ω' passent par un minimum pour une valeur C_r des capacités introduites par phase. On montre dans ces conditions qu'il est possible de déterminer avec une bonne approximation l'inductance des fuites totales N_1 partir des expressions

$$R = \frac{Z_0^2}{Z_r}, \qquad N_1 = \frac{1}{C_r \omega'^2}\left[\frac{1 + \sqrt{1 - 4R^2 C_2^2 \omega'^2}}{2}\right],$$

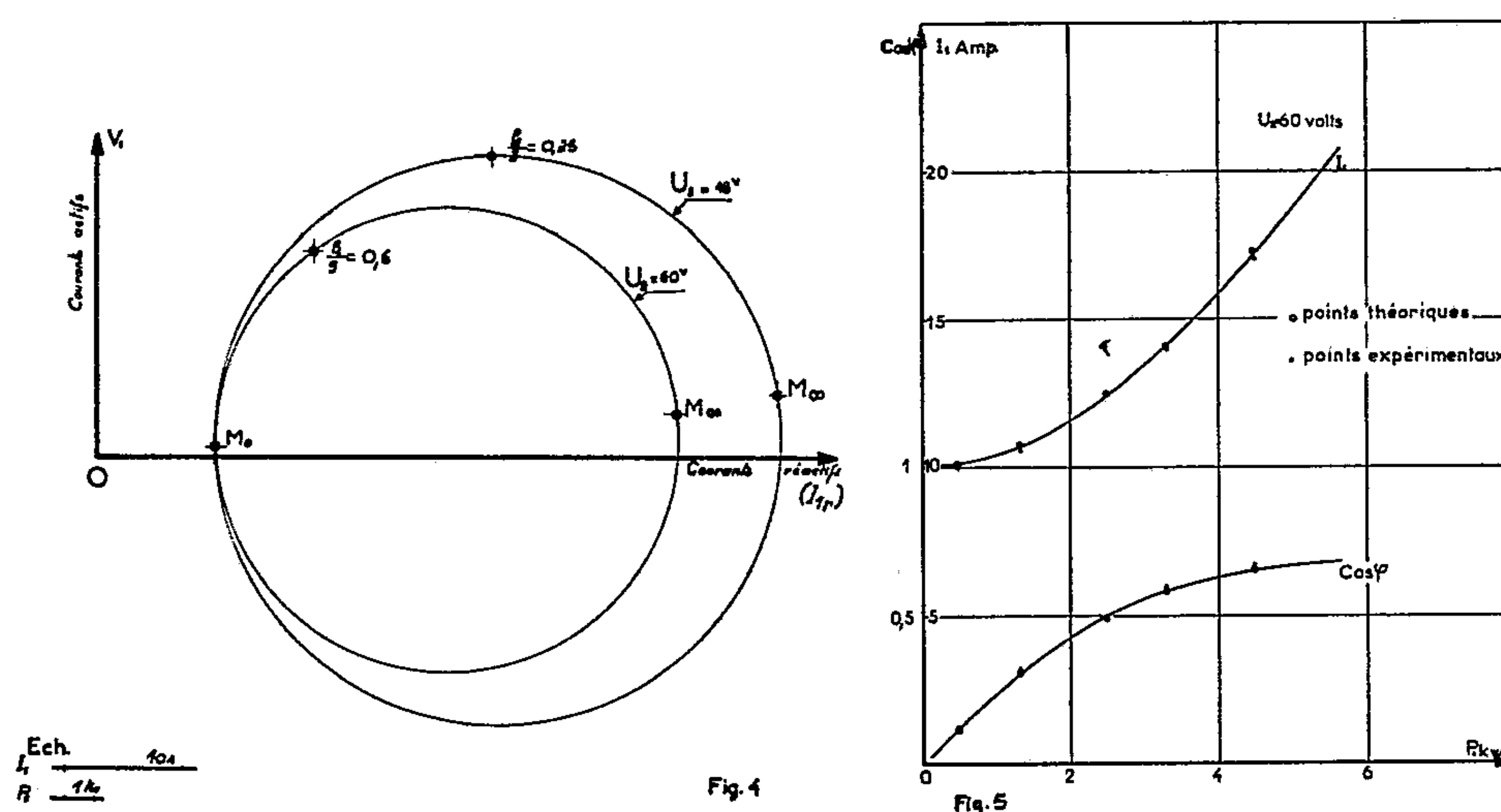
Z_0 et Z_r étant les impédances présentées par le dispositif pour $C = 0$ et $C = C_r$. Leurs valeurs sont obtenues en déterminant courant et tension haute fréquence à l'aide d'un analyseur d'harmoniques.

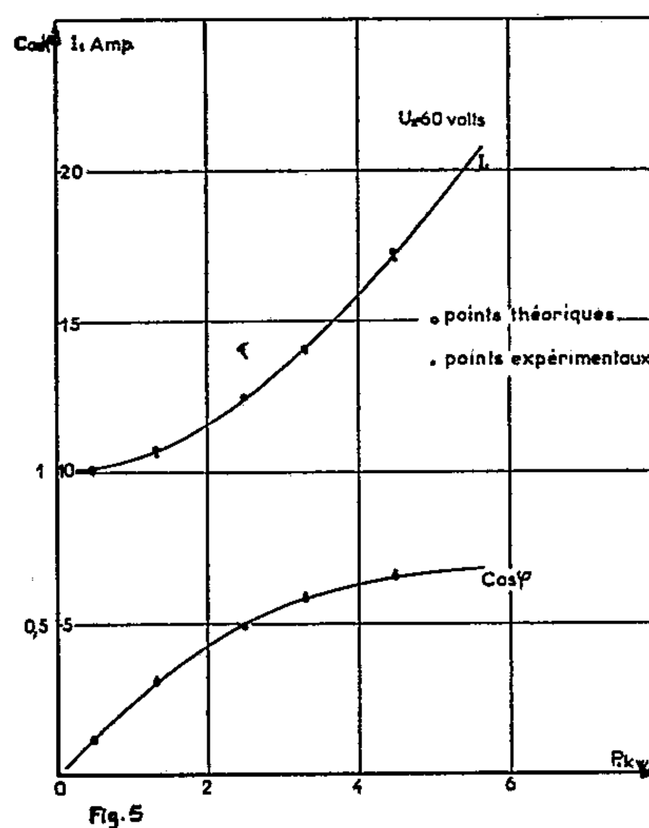
En agissant sur l'excitation de la dynamo de récupération nous nous sommes attachés à maintenir constante la valeur efficace de la tension par phase au secondaire V_2, déduite de la tension entre bagues U_2. Les résultats obtenus dans ces conditions sont indiqués sur les figures 2 et 3.

Si l'on néglige les variations de λ_2 avec la charge, à chaque valeur de la tension V_2 correspond un diagramme différent. Nous adoptons comme valeur de l'inductance λ_2 quelle que soit la charge, celle qui correspond aux 6/10e de la puissance nominale. Il est possible pour définir le diagramme de considérer les deux points :

$$g = 0 : \quad I_{1_0} = \overline{OM}_0 = \frac{\overline{V}_1}{r_1 + j\mathcal{L}_1\omega};$$

$$g = \infty : \quad I_{1\infty} = \overline{OM}_\infty = \frac{\overline{V}_1}{r_1 + jN_1\omega}.$$





Un troisième point sera recherché à partir des équations fondamentales pour une valeur donnée de ρ_2/g. Sur la figure 4 sont reproduits les diagrammes

$$U_2 = 15 \quad \text{et} \quad 60 \text{ V}.$$

Les résultats graphiques sont en bon accord avec les relevés expérimentaux, comme le montrent, pour l'une des valeurs de la tension U_2, les courbes de la figure 5.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) M. Teissie-Solier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2196.

(2) M. Teissie-Solier et Y. Sevely, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 50.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H., 4, boulevard Riquet, Toulouse, Haute-Garonne.*)

POLARIMÉTRIE. — *Appareil de mesure du dichroïsme circulaire dans le visible et l'ultraviolet.* Note de MM. **Marc Grosjean** et **Maurice Legrand**, présentée par M. Jean Lecomte.

Description d'un appareil permettant de mesurer et d'enregistrer, entre 2 200 et 6 000 Å, le dichroïsme circulaire de solutions optiquement actives. La méthode de mesure utilise la différence d'absorption des lumières polarisées circulaires droite et gauche.

On sait que les produits présentant l'effet de dichroïsme circulaire optique offrent, comme caractéristique, d'absorber différemment les lumières polarisées circulaires, droite et gauche. A cet égard, ils sont donc définis par deux indices d'extinction moléculaire, $\varkappa_g$ et $\varkappa_d$, relatifs aux deux types de lumière et légèrement distincts l'un de l'autre.

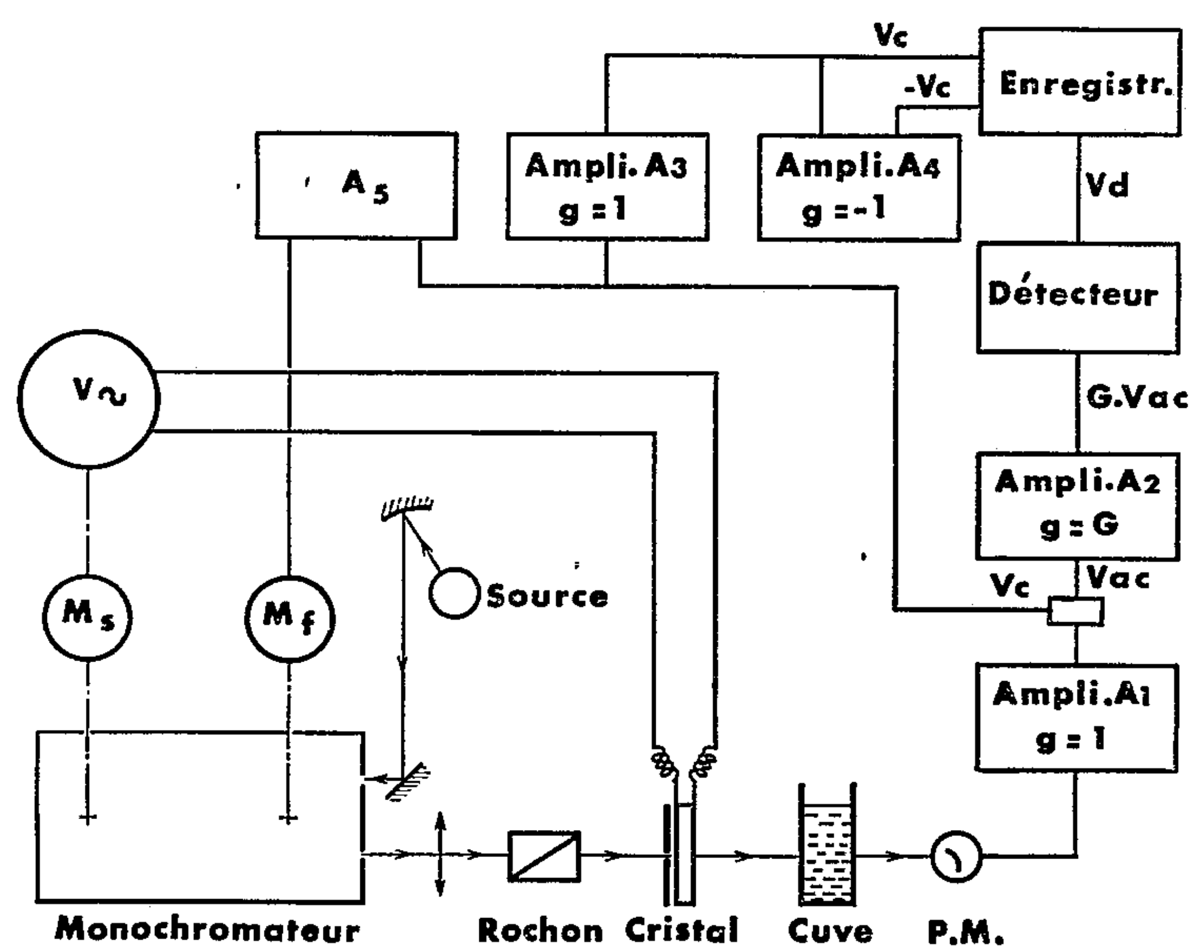


Fig. 1.

L'appareil entièrement original que nous décrivons (*fig.* 1) permet de mesurer directement la différence $\varkappa_g - \varkappa_d$. Cet écart est très petit par rapport à l'indice d'extinction moléculaire moyen $\varkappa$. Il ne peut être mis en évidence, pratiquement, qu'en modulant à une fréquence f le signal correspondant à $\varkappa_g - \varkappa_d$, ce qui permet de séparer celui-ci du signal résultant du coefficient moyen $\varkappa$.

a. Un faisceau monochromatique polarisé rectilignement par un prisme de Rochon traverse une lame de phosphate monoammonique taillée perpendiculairement à l'axe optique. On sait que ce cristal soumis à un champ électrique parallèle à l'axe devient biréfringent pour un faisceau

lumineux se propageant le long de cet axe (effet Pockel). La grandeur et le signe du retard dépendent de l'intensité et du signe du champ électrique. Il est donc possible, dans notre montage ([1]), en orientant convenablement la lame par rapport à la direction de polarisation de la lumière incidente et en appliquant une tension alternative d'amplitude suffisante, sur les deux faces de la lame, d'obtenir, au cours d'une période de la tension alternative, une lumière allant d'une polarisation circulaire droite à une polarisation circulaire gauche et *vice versa*, en passant par toutes les lumières elliptiques intermédiaires.

Le flux lumineux sortant au temps t peut être considéré comme la somme de deux flux lumineux polarisés circulaires, respectivement gauche et droit, d'intensité :

$$\Phi_g = \frac{\Phi_0}{2}[1 + \sin(\delta_0 \sin\Omega t)], \qquad \Phi_d = \frac{\Phi_0}{2}[1 - \sin(\delta_0 \sin\Omega t)],$$

où Φ_0 est l'intensité du faisceau polarisé rectiligne et δ_0 le retard de la lame au maximum de tension.

Le faisceau, dont la polarisation est ainsi modulée, traverse la solution en examen. Chacune de ses composantes, Φ_d et Φ_g, est atténuée différemment puisque $\varkappa_g$ est différent de $\varkappa_d$. Le flux total sortant est donné par

$$\Phi = \Phi_g e^{\frac{-4\pi\varkappa_g C l}{\lambda}} + \Phi_d e^{\frac{-4\pi\varkappa_d C l}{\lambda}}$$

$$= \frac{\Phi_0}{2}\left[e^{\frac{-4\pi\varkappa_g C l}{\lambda}} + e^{\frac{-4\pi\varkappa_d C l}{\lambda}} + \sin(\delta_0 \sin\Omega t)\left(e^{\frac{-4\pi\varkappa_g l C}{\lambda}} - e^{\frac{-4\pi\varkappa_d l C}{\lambda}}\right)\right],$$

où C est la concentration de la solution et l l'épaisseur de la cuve.

Ce flux lumineux développe aux bornes du photomultiplicateur, placé derrière la cuve, une tension qui peut être séparée en une composante continue V_c et une composante alternative V_{ac} :

$$V_c = K\frac{\Phi_0}{2}\left(e^{\frac{-4\pi\varkappa_g l C}{\lambda}} + e^{\frac{-4\pi\varkappa_d l C}{\lambda}}\right),$$

$$V_{ac} = K\frac{\Phi_0}{2}\left(e^{\frac{-4\pi\varkappa_g l C}{\lambda}} - e^{\frac{-4\pi\varkappa_d l C}{\lambda}}\right)\sin(\delta_0 \sin\Omega t).$$

V_{ac} est amplifié par l'amplificateur A_2, de gain G très stable, puis redressé dans un détecteur de moyenne double alternance, synchrone avec la tension d'excitation du cristal. On obtient la tension redressée :

$$V_d = GK\frac{\Phi_0}{2}\left(e^{\frac{-4\pi\varkappa_g l C}{\lambda}} - e^{\frac{-4\pi\varkappa_d l C}{\lambda}}\right)\Omega_{0(\delta_0)},$$

où Ω_0 est la fonction de Weber-Lommel, qu'on maintient à son premier maximum ($\Omega_0 = 0,791$ correspondant à $\delta_0 = 1,98$ rad) par un réglage correct de la tension d'excitation du cristal en fonction de la longueur d'onde. On a d'ailleurs déterminé expérimentalement que la relation était linéaire entre 2 200 et 6 000 Å (*fig.* 2).

On enregistre finalement le rapport V_d/V_c :

$$\frac{V_d}{V_c} = \Omega_0 \,\mathrm{Gth}\, \frac{2\pi(\varkappa_g - \varkappa_d)lC}{\lambda} \#\, \mathrm{Cte}\, \frac{2\pi(\varkappa_g - \varkappa_d)lC}{\lambda}.$$

Ce rapport est indépendant du coefficient d'extinction moléculaire moyen $\varkappa$, de Φ_0 et du coefficient de détection de la cellule. La valeur de la constante est déterminée par étalonnage, dans le visible, avec une solution de dichroïsme connu, ou par le calcul.

La différence $\varkappa_g - \varkappa_d$ pouvant être positive ou négative, un système « symétriseur » transforme V_c en une tension symétrique par rapport à la masse, avant son application à la barre potentiométrique de l'enregistreur.

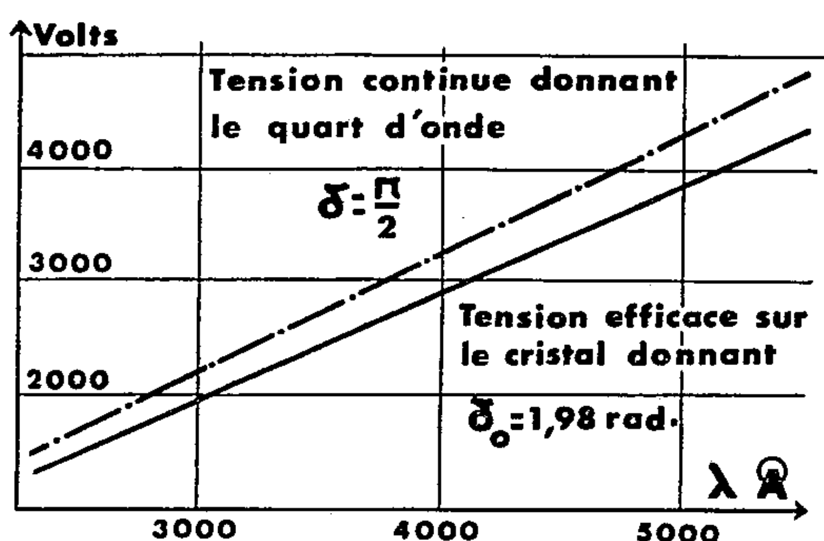


Fig. 2.

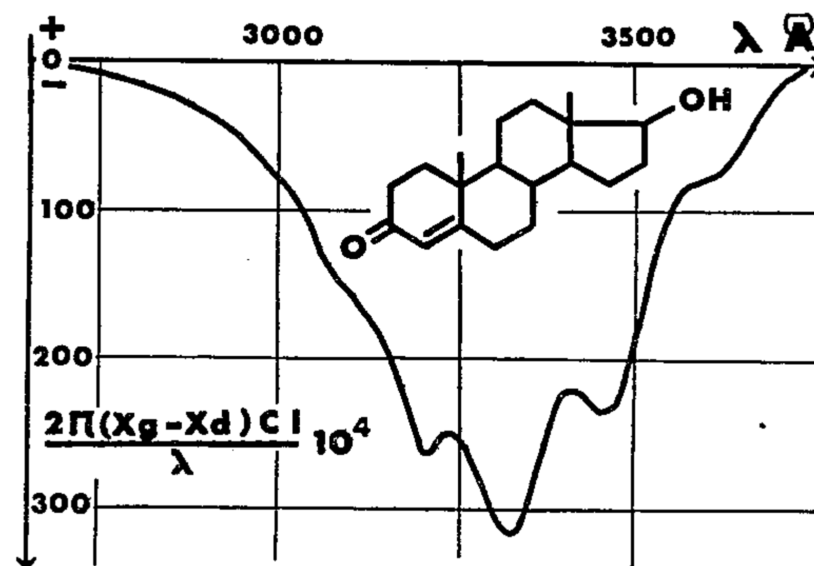


Fig. 3.

b. Pour l'enregistrement continu en fonction de λ, le système dispersif du monochromateur est entraîné par un moteur synchrone. Un dispositif permet de faire varier la tension du cristal de manière à maintenir δ_0 constant. Enfin, un asservissement sur les fentes maintient la tension V_c sensiblement constante, condition nécessaire pour avoir un fonctionnement convenable de l'enregistreur.

La gamme de longueur d'onde ainsi couverte s'étend de 6 000 Å jusque vers 2 200 Å. La durée d'un enregistrement est de l'ordre d'une vingtaine de minutes. La mesure est pratiquement indépendante de la rotation optique du produit et de la biréfringence des fenêtres de la cuve, ce qui représente un avantage sur les déterminations qui seraient déduites d'une mesure d'ellipticité.

La figure 3 présente, à titre d'exemple d'application, la courbe de dichroïsme circulaire d'une cétone stéroïde conjuguée.

(1) Réalisé avec la collaboration technique de M. Tari.

(Centre de Recherches Roussel-Uclaf.)

SPECTROSCOPIE. — *Spectre de bandes de l'oxyde d'aluminium.* Note (*) de M. **Maurice Becart** et Mlle **Françoise Declerck**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude du système ultraviolet de la molécule AlO observé en impulsions dans une lampe à cathode creuse. Sept nouvelles têtes de bandes ont été caractérisées.

A l'aide d'une lampe à cathode creuse à refroidissement par eau (lampe de Schüler) nous avons obtenu le spectre de bandes de Al O. La cathode de la lampe est formée par un bloc d'aluminium spectroscopiquement pur et le gaz de remplissage est de l'oxygène.

Le spectre a été observé, tant en régime permanent qu'en régime d'impulsions (1). Le choix convenable de la fréquence des impulsions et de la valeur de la self mise en série avec la lampe dans le circuit de décharge nous a permis de faire disparaître ou d'atténuer très fortement les spectres de bandes de certaines molécules parasites (CO—CO^+—OH).

Nous avons retrouvé les bandes bleues et vertes — système $X^2\Sigma^+ - {}^2\Sigma^+$ étudiées initialement par R. T. Birge (2) et R. Mecke (3); mais nous nous sommes intéressés plus spécialement au système ultraviolet situé dans la région de 30 100 cm^{-1} et signalé par F. P. Coheur et Dehalu (4) et par F. P. Coheur et B. Rosen (5).

L'emploi de la décharge en cathode creuse permet de définir parfaitement l'atmosphère dans laquelle on travaille. Le choix de la nature de la décharge et le réglage de l'intensité nous ont conduits à éviter la superposition de la séquence principale $\Delta v = 0$ et d'un groupe de raies intenses de l'aluminium.

Toutefois avec l'appareil dont nous disposons (spectrographe Hilger, Quartz Nédium E 498) nous n'avons pas pu analyser la structure de rotation des bandes et déterminer sans ambiguïté la position de la ligne nulle.

v". v'....	0.	1.	2.	3.	4.	5.
0	33 085	33 927	34 762	–	–	–
	33 091	33 927	34 763	35 593	36 420	–
1	32 118	32 951	33 802	34 627	–	–
	32 118	32 954	33 788	34 617	35 442	–
2	31 178	32 013	32 854	33 672	34 486	–
	31 178	32 015	32 847	33 677	34 504	35 328
3	–	31 086	31 912	–	33 564	34 365
	30 249	31 085	31 912	32 746	33 573	34 397
4	–	–	30 994	31 806	–	–
	–	–	30 970	31 800	32 627	–

Le tableau ci-dessus donne l'ensemble de nos mesures relatives aux différentes têtes de bandes; dans chaque case, le premier nombre est celui

donné par F. P. Coheur et B. Rosen [5] le deuxième est celui que nous avons déterminé

Mises à part les valeurs 34 397 et 30 970 la concordance entre nos mesures et celles de F. P. Coheur et B. Rosen est bonne. Nous avons localisé sept nouvelles têtes de bandes (valeurs soulignées dans le tableau).

La Compagnie I. B. M. France (Institut Européen de Calcul scientifique) à qui nous avons donné les 25 valeurs numériques précédentes, a calculé les coefficients de la formule.

$$\nu = 33\,091 + 834{,}8\,v' - 0{,}999\,v'^2 - 967{,}2\,v'' + 5{,}83\,v''^2.$$

Sachant que le système visible est représenté par la formule

$$\nu = 20\,646 + 866{,}1\,v' - 4\,v'^2 - 971\,v'' + 7{,}2\,v''^2,$$

nous pouvons dire aux erreurs de mesure près (soit 7 cm^{-1} pour notre appareil) que les deux systèmes visible et ultraviolet ont le même niveau inférieur.

Enfin, avec les valeurs données pour les constantes moléculaires caractérisant le niveau inférieur, et à la condition de prendre une courbe de Morse comme courbe d'énergie potentielle, nous trouvons pour énergie de dissociation de la molécule $D = 5{,}04$ eV alors que de Maria, Drowart et Inghram [6] étudiant le système en équilibre $Al + Al_2O_2$ ont trouvé, à l'aide d'un spectrographe de masse, une énergie de dissociation de 5,2 eV.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

[1] Bécart, Deprez et Roig, *Colloquium Spectroscopicum Internationale VI* [*Spectrochimica Acta* (*Proc. of the*), mai 1956, p. 342].

[2] R. T. Birge, *Phys. Rev.*, 25, 1925, p. 240, Abstract 21.

[3] R. Mecke, *Phys. Z.*, 26, 1925, p. 217.

[4] F. P. Coheur et Dehalu, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 10, 1941, p. 176.

[5] F. P. Coheur et B. Rosen, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 10, 1941, p. 405.

[6] de Maria, Drowart et Inghram, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 318.

(*Institut de Physique, Faculté des Sciences, Lille.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Section efficace de formation du protactinium* 227 *par spallation du thorium par des protons de* 155 MeV. Note (*) de MM. **Georges Bouissières, Michel Hussonnois, Marc Lefort,** Mme **Yvette Legoux,** MM. **Gabriel Simonoff, Xavier Tarrago,** transmise par M. Francis Perrin.

Détermination, par deux méthodes différentes, de la section efficace de formation de ^{227}Pa pour la réaction ^{232}Th (p, $6n$) à 155 MeV. La valeur obtenue, 1,5 ± 0,2 mbarn, est comparée aux résultats d'autres auteurs.

Au cours d'études radiochimiques des réactions nucléaires induites par les protons de 155 MeV, nous avons été amenés à déterminer les sections efficaces de plusieurs isotopes du protactinium formés par réaction (p, xn) à partir du thorium. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à celle de ^{227}Pa correspondant à la réaction (p, $6n$). La fonction d'excitation de cette réaction a été étudiée précédemment par Meinke et al. ([1]) et ces auteurs indiquent une valeur de 10 mbarns pour la section efficace à 150 MeV en précisant cependant que cette énergie n'est déterminée que très approximativement. La valeur que nous avons trouvée pour une énergie de 155 MeV connue à 1 % près, est environ six fois plus faible ($\sigma = 1{,}5 \pm 0{,}2$ mbarn). Cette valeur a été obtenue par deux méthodes entièrement différentes et à la suite de travaux complètement indépendants.

1. *Détermination directe après séparation chimique du protactinium.* — L'attaque habituelle de cibles de thorium métallique laisse souvent un résidu d'oxyde très peu important mais sur lequel le protactinium s'adsorbe partiellement, de sorte qu'il est difficile de connaître le rendement de la séparation de ce dernier. Pour éviter cet inconvénient on a donc irradié en faisceau externe, dans une cuve à faces parallèles, une solution de nitrate de thorium dans de l'acide nitrique. On séparait ensuite le protactinium par extraction avec une solution benzénique de thénoyltrifluoroacétone (TTA) après addition d'une quantité connue de ^{233}Pa, ce qui permettait de mesurer le rendement de l'opération. Ce rendement variait selon les expériences de 80 à 95 %. Finalement, la phase organique était mise au contact d'une solution d'acide fluorhydrique dilué et une source était préparée par évaporation de la phase aqueuse sur une feuille de platine pour la mesure, à l'aide d'une chambre à collection électronique, du taux de désintégrations α de ^{227}Pa et de ses quatre descendants. On contrôlait sur chaque source la période de décroissance qui est de 38 mn.

L'intensité du faisceau de protons était déterminée en plaçant des feuilles d'aluminium en avant et en arrière de la cuve et en mesurant l'activité de ^{24}Na produit par la réaction ^{27}Al (p, $3pn$)^{24}Na dont la section efficace à cette énergie est connue avec une bonne précision ([2]). On a obtenu ainsi au cours de plusieurs déterminations la valeur 1,4 ± 0,2 mbarn.

2. *Détermination indirecte : Mesure du rapport* $\sigma(^{230}Pa)/\sigma(^{227}Pa)$. — La valeur absolue de la section efficace de ^{230}Pa peut être obtenue en séparant l'uranium du thorium plusieurs semaines après l'irradiation. ^{230}Pa donne en effet naissance par émission β^- dans 8 % des désintégrations ([3]) à ^{230}U et à ses descendants, tous émetteurs α, dont l'activité peut être mesurée avec une grande précision avec une chambre à collection électronique. Après attaque nitrique du thorium métallique bombardé en faisceau interne, on sépare l'uranium par extraction à l'éther en présence de nitrate de magnésium comme relarguant. L'addition d'uranium naturel permet de mesurer le rendement de l'opération à la fois par analyse pondérale et par numération des rayons α de 4,195 MeV émis par ^{238}U. Ce rendement oscille entre 50 et 60 % selon les expériences. Le flux de protons est mesuré comme précédemment au moyen de feuilles d'aluminium placées en avant de la cible de thorium. Une feuille de garde est intercalée entre la cible et le moniteur pour arrêter les produits de fission projetés.

Une fois la section efficace de ^{230}Pa déterminée de cette façon, on peut irradier en faisceau interne une cible de thorium métallique et, après dissolution par attaque acide, séparer le protactinium par extraction au T. T. A., sans se préoccuper de la mesure du rendement. Le comptage des rayons α de ^{227}Pa et de ceux de ^{230}U (produit de filiation de ^{230}Pa) permet de mesurer le rapport $\sigma(^{230}Pa)/\sigma(^{227}Pa)$. La section efficace de ^{227}Pa déterminée ainsi est de $1,5 \pm 0,2$ mbarn.

Nous pensons que la concordance des deux résultats est en faveur d'une valeur comprise entre 1,3 et 1,7 mbarn, pour la section efficace de formation de ^{227}Pa à 155 MeV. Lindner et Osborne ([4]) ont trouvé par ailleurs la valeur $1,0 \pm 0,2$ pour une énergie de 340 MeV et il n'y a pas lieu de considérer que des variations importantes existent entre 150 et 340 MeV, lorsqu'on examine les probabilités des réactions (p, $6n$) et des fissions à ces deux énergies.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

([1]) Meinke, Wick et Seaborg, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, 1956, p. 69.
([2]) Hicks, Stevenson et Nervick, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 1390.
([3]) Studier et Hyde, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 591.
([4]) Lindner et Osborne, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 378.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectre des particules α produites par la réaction des deutérons sur le bore* 10 *et les états excités du béryllium* 8 *entre* 0 *et* 8 MeV. Note (*) de MM. **Roland Bilwes**, **Claude Gérardin** et Mme **Denise Magnac-Valette**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude du spectre des particules α de la réaction $^{10}B(d, \alpha)\,^{8}Be$ avec un spectrographe magnétique du type Buechner, ne fait pas apparaître d'autre état excité que celui de 2,9 MeV entre 0 et 8 MeV.

La détermination des niveaux de ^{8}Be par l'étude des spectres de particules accompagnant son émission dans une réaction, présente de grandes difficultés. Plusieurs auteurs en particulier, Titterton (1), Gibson (1), Scherrer (1), Cüer, Jung et l'un d'entre nous (1), avaient cru voir, grâce

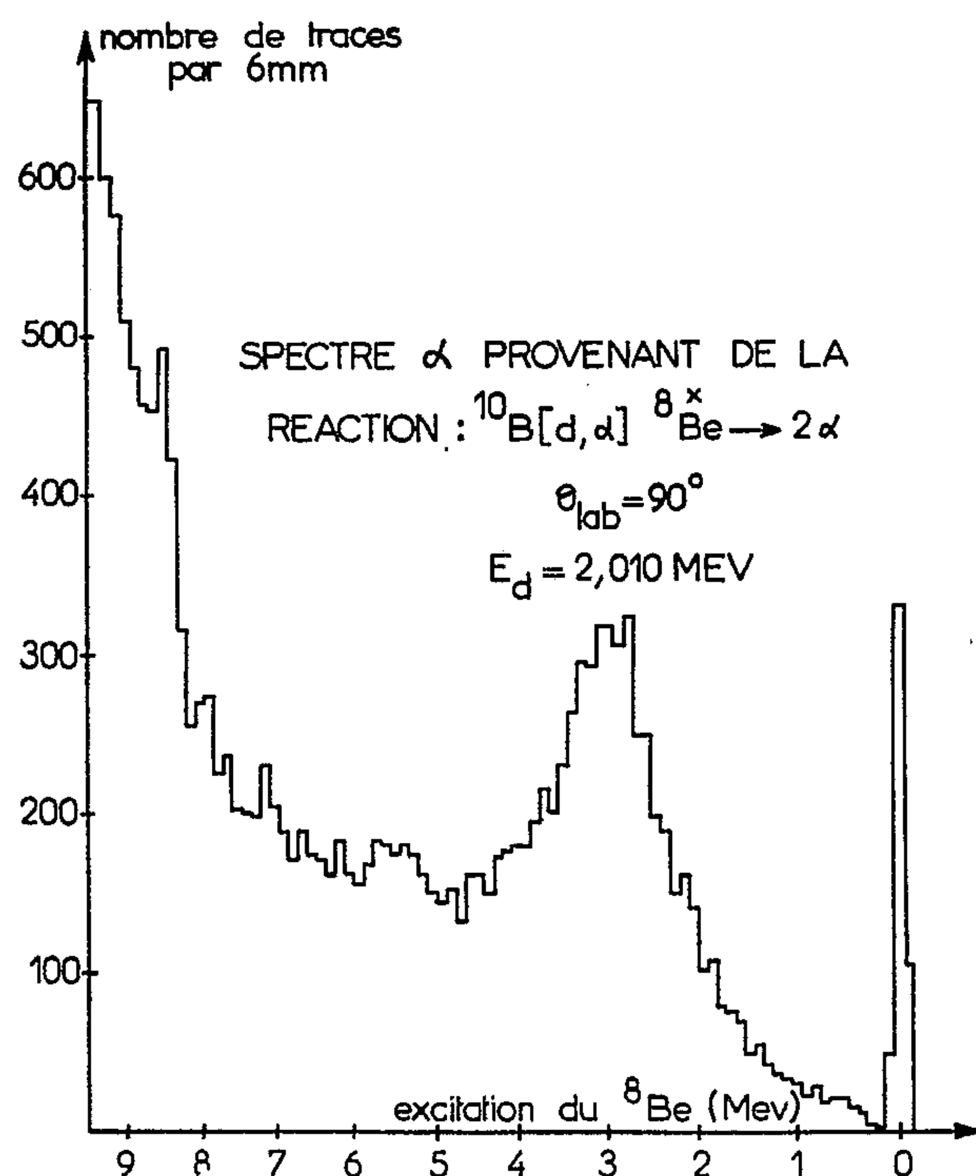


Fig. 1.

à des mesures de parcours dans la plaque photographique des états excités de ^{8}Be autres que celui de 2,9 MeV entre 0 et 11 MeV. Des études faites grâce à la technique des scintillateurs ne donnaient pas ces états. Mais, cette dernière méthode ne présente qu'une faible résolution en énergie. En 1955, Inglis et ses collaborateurs (2) utilisaient pour la mesure d'énergie, un spectrographe magnétique à particules lourdes associé à un ensemble « scintillant-photomultiplicateur ». Ils améliorèrent ainsi de beaucoup la

résolution et ils donnaient des α émises dans les réactions $^{11}B\ (p, \alpha)\ ^{8}Be$ et $^{10}B\ (d, \alpha)\ ^{8}Be$ un spectre d'énergie qui n'indiquait comme certains que l'état de 2,9 MeV et l'état fondamental.

Au point de vue théorique, dans l'état actuel de nos connaissances, seuls ces états et celui de 11 MeV sont des états virtuels, les autres ne pourraient être que des états liés. Ceci est confirmé en 1956 par Temmer,

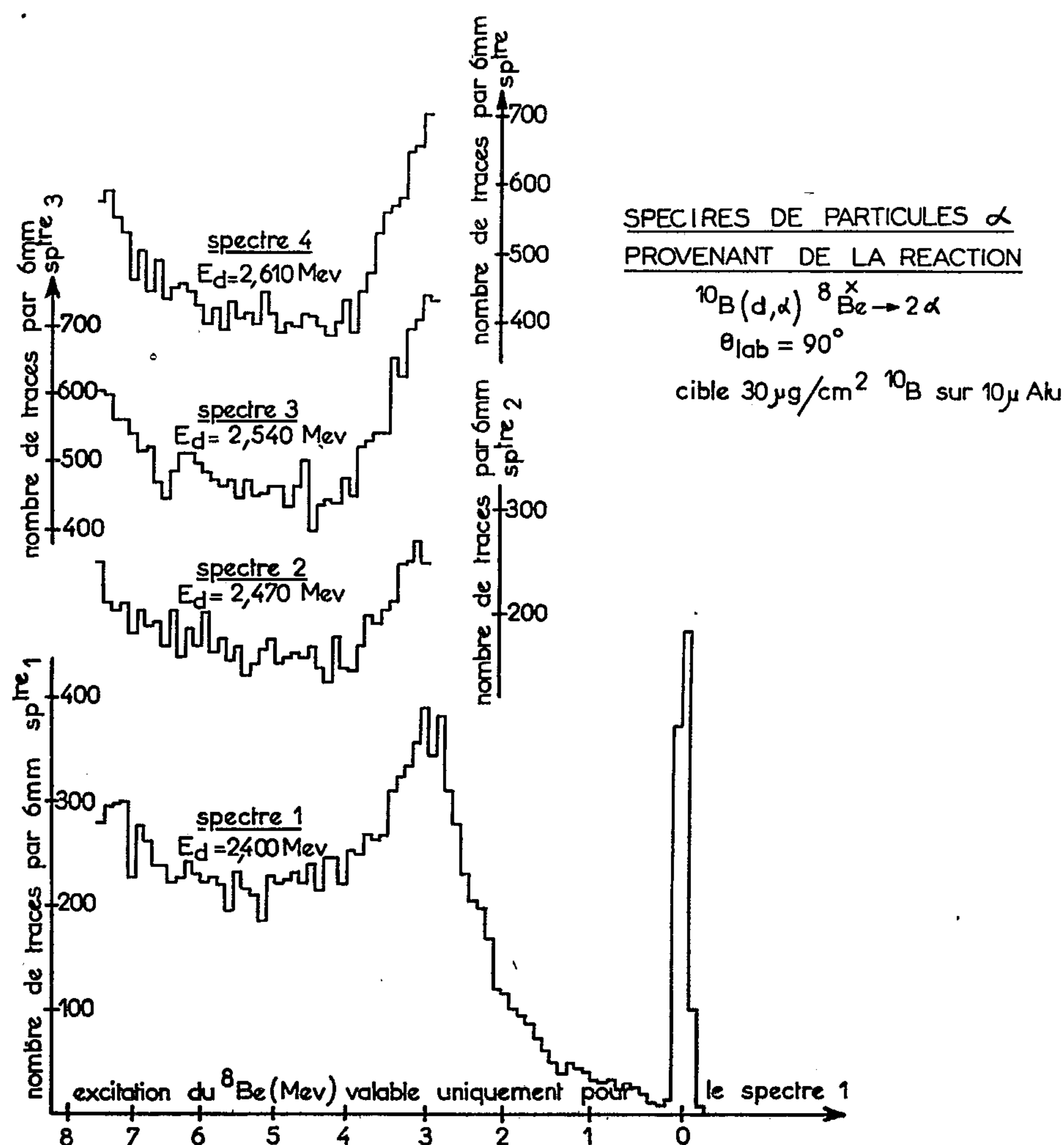


Fig. 2.

Heydenburg et Jentschke ([1]), ([3]) qui, en étudiant la diffusion α-α, ne rendent compte que des états de 2,9 et 11 MeV. D'autre part, presque toutes les expériences utilisant la plaque photographique ont été faites en mesurant le parcours des particules après le passage à travers une feuille d'aluminium ou d'or qui « élargit » les niveaux.

Nous avons repris cette étude en analysant le spectre des particules α de la réaction $^{10}B\ (d, \alpha)\ ^{8}Be$ avec un spectrographe magnétique ([5]). Nous utilisons encore la plaque photographique, mais uniquement comme

« compteur ». Dans notre dispositif, la résolution en énergie est de 4/1000e, compte tenu de la résolution intrinsèque du spectrographe (de l'ordre de 1/1000e), de l'épaisseur finie non négligeable de nos cibles et de l'étendue du faisceau des particules incidentes. Nous croyons pouvoir affirmer que nous avons obtenu ici la meilleure résolution de toutes les expériences faites à ce sujet.

Les figures montrent quelques spectres obtenus. Leur étude nous permet de penser qu'il n'existe aucun état lié ou virtuel de ^{8}Be entre 0 et 8 MeV, sauf l'état large bien connu de 2,9 MeV.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) AJZENBERG-SELOVE et LAURITSEN, *Nucl. Phys.*, 11, 1959, p. 45.

(2) HOLLAND, INGLIS, MALM et MOORING, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 92.

(3) NILSON, JENTSCHKE, BRIGGS, KERMAN et SNYDER, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 850.

(4) ERDÖS, STOLL et SCHERRER, *Helv. Phys. Acta.*, 26, 1953, p. 207.

(5) Les cibles ont été obtenues grâce au Centre atomique de Harwell.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'observation directe, à l'aide du microscope électronique, des phénomènes qui accompagnent le retour à l'équilibre d'une solution solide* Al-Si 1,2 %, *au cours de traitements de revenu consécutifs à la trempe.* Note (*) de M. **Adrien Saulnier**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Le retour à l'équilibre de la solution sursaturée s'effectue en deux étapes consécutives : 1° précipitation des lacunes, formation des boucles de dislocation, résorption des boucles; 2° germination et croissance des particules de silicium. Le silicium ne précipite pas au niveau des boucles de dislocation. Il ne paraît pas non plus que la germination se produise au stade où les lacunes sont en sursaturation dans le réseau à la suite de la trempe.

Il est généralement admis que les lacunes bloquées par la trempe accélèrent la précipitation dans les alliages légers binaires ([1]). Deux mécanismes différents peuvent être invoqués à cet effet : les lacunes en sursaturation dans le réseau de l'aluminium à la suite de la trempe, peuvent accélérer les diffusions à courte distance et la précipitation *homogène* de l'élément d'addition; dans une seconde hypothèse, on peut envisager que cette précipitation soit favorisée par les imperfections de structure que constituent les boucles de dislocation résultant de la ségrégation des lacunes et se produise par conséquent de manière *hétérogène*. Aucune évidence directe n'a été obtenue jusqu'à présent en faveur de l'un ou de l'autre mécanisme. Les expériences indirectes demeurent d'interprétation difficile ([2]), ([3]).

Notre étude a porté sur un alliage Al-Si 1,2 %, réalisé à partir d'aluminium raffiné sous forme de feuilles dont l'épaisseur était voisine de 4/100e de millimètre. Ces feuilles ont été homogénéisées pendant 4 h à 580° C et trempées à l'eau salée à — 10° C. Elles ont ensuite été amincies électrolytiquement par la méthode qui a fait l'objet d'une précédente Note ([4]), de manière à donner des préparations de 600 Å d'épaisseur environ, transparentes aux électrons. Ces préparations sont placées dans un four de très petite dimension, à *l'intérieur* du microscope électronique, en place du porte-objet habituel. Une première micrographie de référence est enregistrée à la température ambiante puis on alimente la résistance chauffante du four de manière à porter la préparation à une température déterminée.

EXPLICATION DES FIGURES.

Micrographies électroniques
et diagramme de microdiffraction sur échantillons amincis électrolytiquement.

Fig. 1. — Échantillon aminci à l'état trempé. Boucles de dislocation. (G × 120 000.)

Fig. 2. — Échantillon aminci à l'état trempé puis traité thermiquement dans le corps du microscope. Micrographie enregistrée après 12 h de traitement à 80° C. Les boucles de dislocation ont disparu. Le silicium précipite en très petites particules. La précipitation est de type « homogène ». (G × 120 000.)

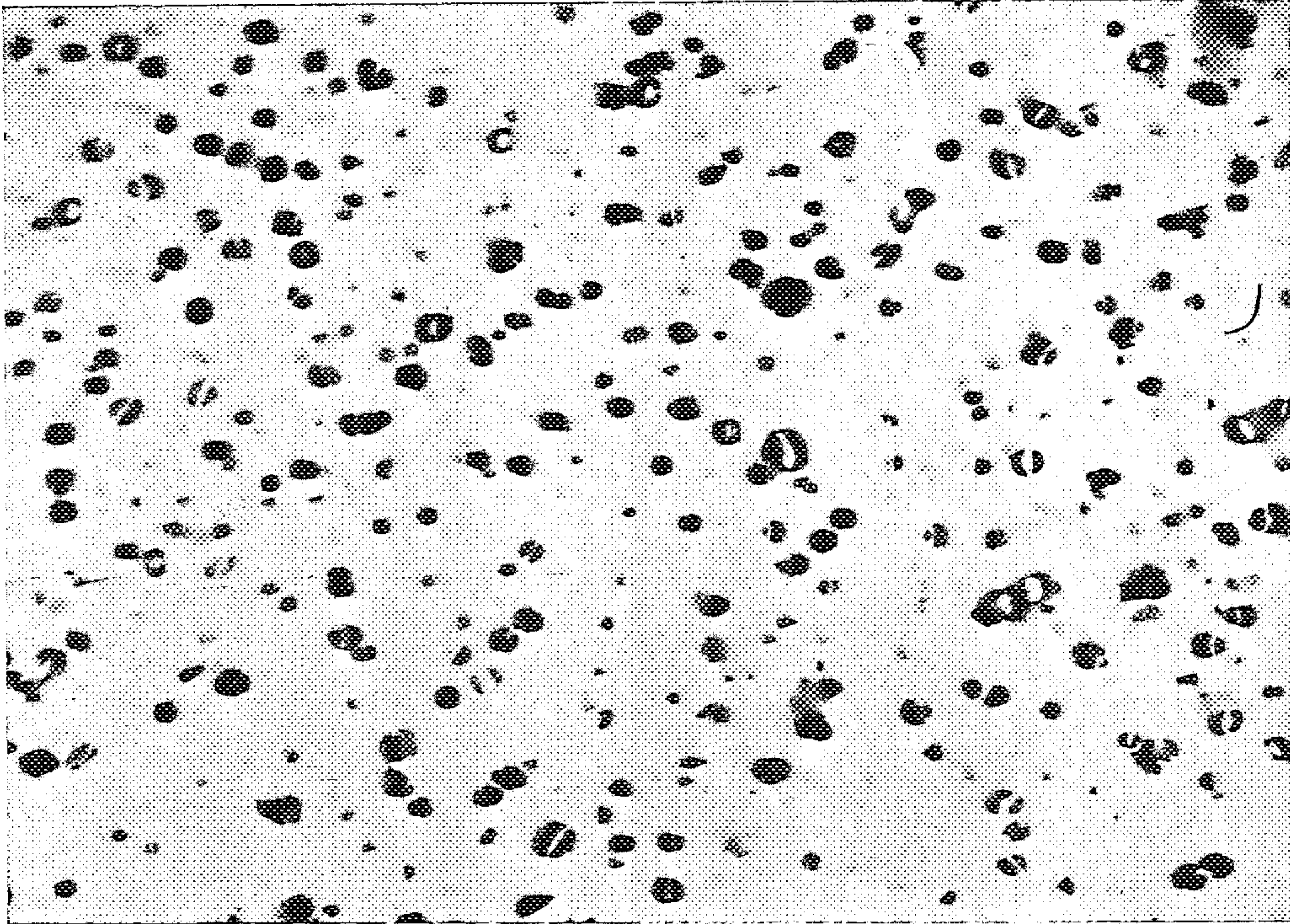


Fig. 1.

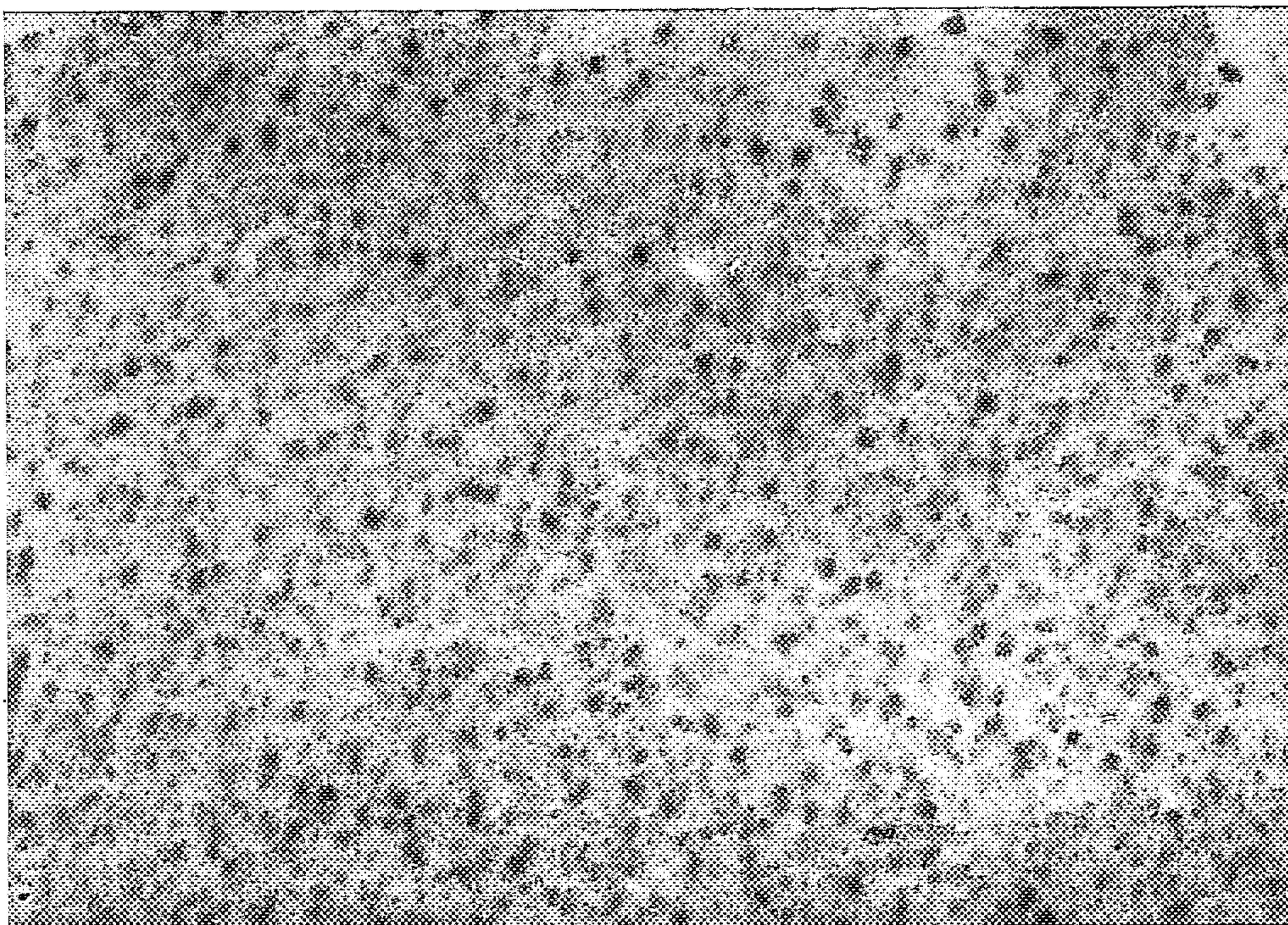


Fig. 2.



Fig. 3.

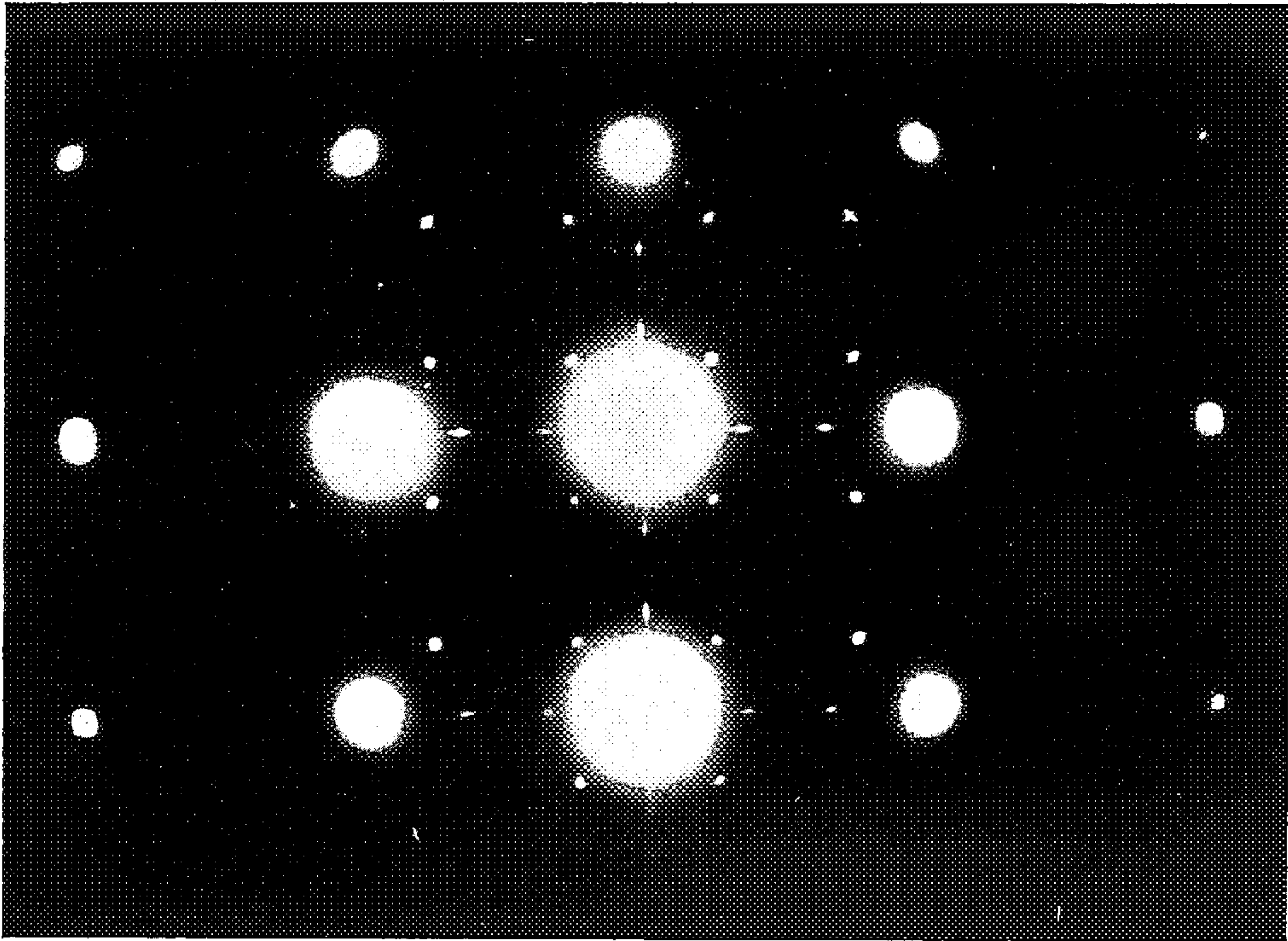


Fig. 4.

Fig. 3. — Échantillon aminci, à partir d'une feuille qui a subi un revenu de 30 mn à 250° C à l'épaisseur de 4/100e de millimètre. Précipitation du silicium et zone dénudée au voisinage du joint de grains. (G × 70 000.)

Fig. 4. — Diagramme de microdiffraction du grain supérieur de la figure 3. Orientation (001) de la solution solide α-Al. Taches de diffraction supplémentaires appartenant à cinq familles de plaquettes de silicium précipité : une famille (001), deux familles {111} et deux familles {112}. Des taches de double diffraction sont également présentes.

On réalise ainsi un traitement de revenu de la préparation mince qui peut être poursuivi durant une douzaine d'heures cependant que le microscope demeure en fonctionnement. L'observation de l'évolution qui accompagne le revenu se poursuit de manière continue; elle pourrait être enregistrée par cinématographie de l'écran fluorescent. Dans le cas d'expériences aussi longues, il est plus commode d'enregistrer des clichés à intervalle régulier sur des plaques photographiques, ce que nous avons fait.

A cette technique on peut faire l'objection que l'évolution réalisée par traitement thermique de préparations ultra-minces, transparentes aux électrons, doit être sensiblement différente de celle des alliages à l'état massif. Aussi avons-nous procédé à une *seconde série d'essais* qui consistait cette fois à traiter thermiquement les feuilles laminées à l'épaisseur de 4/100e de millimètre et à les amincir ensuite électrolytiquement pour les observer dans le microscope. Cette façon d'opérer présente par rapport à la précédente, l'avantage d'être plus représentative des phénomènes à l'état massif; son inconvénient est d'être discontinue, puisqu'elle ne permet évidemment pas de suivre une même plage aux différentes étapes du traitement.

Nous avons utilisé en concurrence les deux méthodes pour un grand nombre d'échantillons et pour des traitements à des températures échelonnées entre l'ambiante et 350° C. Les résultats se recoupent de manière très satisfaisante et l'évolution de l'alliage au cours de son retour à l'équilibre peut être décrite brièvement comme suit :

Quelques instants après la trempe, de nombreuses boucles de dislocation résultant de la ségrégation des lacunes sont présentes dans l'alliage (*fig.* 1). A l'ambiante, ces boucles n'évoluent pratiquement pas. Au cours des traitements de revenu, elles se résorbent sur place et disparaissent d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. La durée de traitement nécessaire à leur disparition se situe aux environs de 1 h à 60° C et de 20 mn à 170° C par exemple.

Le silicium ne précipite pas à l'ambiante. Les premiers germes dont les dimensions sont de quelques dizaines d'angströms, apparaissent dans les grains après la résorption des boucles de dislocation, c'est-à-dire, après plus d'une heure de traitement aux températures comprises entre 50 et 100° C et après 15 mn aux environs de 200° C.

Au-dessous de 150° C, la germination est abondante et la croissance très lente (*fig.* 2). Aux températures supérieures à 150-170° C, les phénomènes de croissance deviennent prépondérants (*fig.* 3). Des diagrammes

de microdiffraction électronique effectués sur ces préparations permettent d'identifier le réseau du silicium et de déterminer ses relations d'orientation avec la solution solide mère. Dans le diagramme de la figure 4 par exemple qui est relatif au grain situé en haut de la figure 3, on relève l'existence de cinq familles de plaquettes différemment orientées par rapport à la matrice : une famille (001), deux familles { 111 } et deux familles { 112 }, les traces de ces cinq familles pouvant être relevées sur la micrographie. Un certain nombre de taches proviennent par ailleurs d'effets de double diffraction.

L'examen semi-continu de l'évolution au cours du traitement thermique effectué dans le corps du microscope, de plages repérées avec précision établit que la répartition, le nombre et les dimensions des particules de silicium précipitées sont, quelle que soit la température de traitement, sans rapport apparent avec la répartition, le nombre et les dimensions des boucles de dislocation.

La précipitation n'est donc pas de type hétérogène.

Dans nos conditions expérimentales, mis à part les phénomènes intergranulaires, la précipitation est de type *homogène*. Mais l'hypothèse selon laquelle la germination se produirait au stade où les lacunes sont encore en sursaturation dans le réseau à la suite de la trempe, n'a pas été vérifiée elle non plus; en réalité, la précipitation n'apparaît qu'après résorption des boucles de dislocation, c'est-à-dire à un moment où les *vitesses d'autodiffusion sont élevées*. La diffusion du silicium pourrait cependant être accélérée par la présence des lacunes mais ce serait au stade où les lacunes sont réémises par les boucles de dislocation en voie de résorption.

Les résultats détaillés de notre étude seront prochainement publiés par ailleurs.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) T. Federighi, *Act. Met.*, 6, 1958, p. 379.
(2) H. S. Rosenbaum et D. Turnbull, *Act. Met.*, 6, 1958, p. 653.
(3) H. S. Rosenbaum et D. Turnbull, *Act. Met.*, 7, 1959, p. 664.
(4) P. Mirand et A. Saulnier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1688.

(*Service des Recherches de la Compagnie Péchiney, Chambéry.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *La recristallisation en deux étapes du laiton* 70/30 *écroui*. Note (*) de MM. JEAN HÉRENGUEL, DONALD WHITWHAM et Mme RENÉE LEGUET, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait que la structure micrographique du laiton 70/30 écroui évolue avec l'importance de la déformation; nous avons étudié l'adoucissement isotherme des différents types de structure.

A l'état écroui, pour des réductions d'épaisseur de 5 à 50 % environ {[(E — *e*)/E] × 100}, une attaque convenable de l'échantillon poli développe deux ou trois systèmes de traces de glissement classique [plans (111) (*voir* les zones du type *a* encore écrouies de la figure 1)]. Mais au-delà de 50-60 %, on voit après l'attaque un réseau de stries noires, perpendiculaires à la direction de laminage (type *b*). Cook et Richards (1) attribuent ces stries à une déformation par cisaillement intense sur des plans faisant un angle d'environ 35° avec la surface de la tôle. L'apparition des stries marque un ralentissement dans la vitesse d'écrouissage, tandis que leur effet principal sur la microstructure est de morceler sévèrement la majorité des grains.

De ce fait, la structure présente un aspect complexe, résultant de la coexistence des deux types d'écrouissage dont les proportions sont assez variables suivant les plages examinées.

La figure 2 montre une plage où la structure de type *b* domine dans une matrice peu abondante restée claire; d'autres plages montrent un aspect inverse. Des mesures de microdureté confirment que les zones « noires » sont plus dures, donc plus écrouies que les zones « claires ». Tout ceci prouve l'hétérogénéité de l'écrouissage pour un même échantillon.

Au recuit, la recristallisation est tout à fait classique après des déformations de 5 à 50 % (écrouissage type *a*) : les nouveaux grains prennent naissance aux anciens joints, quelquefois aux joints de macles (*fig.* 1). L'adoucissement progresse par formation d'autres grains et croissance des premiers jusqu'à la consommation complète de la matrice, *qui reste pendant ce temps écrouie sans changement de structure ni de dureté* (dans l'intervalle étudié de 250 à 700° C).

Pour des réductions de 75 % ou plus (coexistence d'écrouissage *a* et *b*), la recristallisation commence sur les stries de cisaillement intense, des colonies de grains très fins se substituent aux zones « noires ». L'examen au microscope électronique montre sans ambiguïté qu'il s'agit de grains recristallisés et non restaurés (présence de nombreuses macles). Il est important de noter que ces grains croissent rapidement à 2-4 μ, puis restent relativement stables.

Les plages moins écrouies (type *a* ou « claires ») recristallisent ensuite avec grossissement lent mais continu des grains (*fig.* 3) dans la matrice écrouie puis dans les domaines de recristallisation précoce.

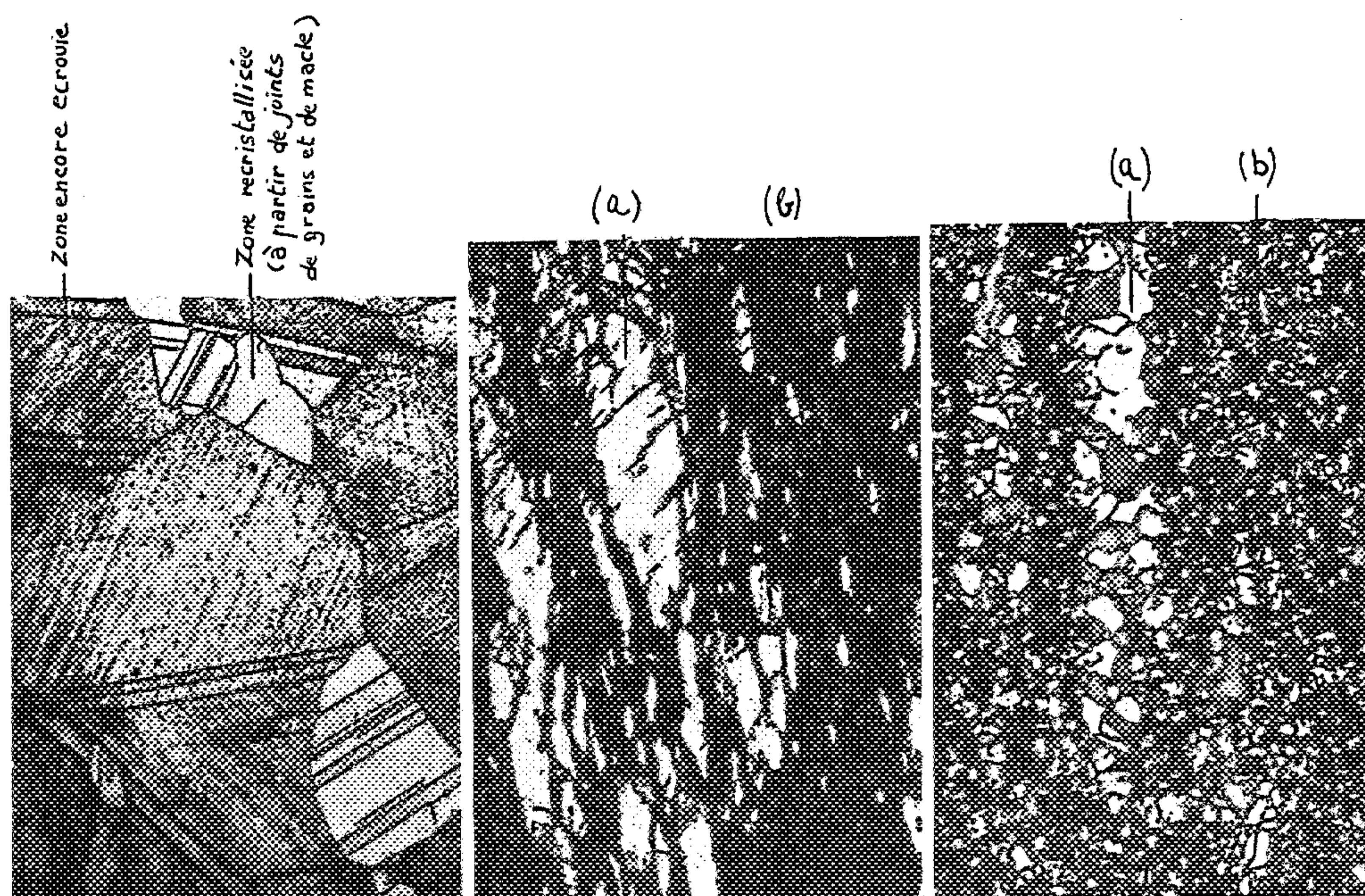


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Tôle laminée de 5 % { [(E — e)/E] × 100 }
chauffée à 700° C pendant 12 s. (G × 450.)

Fig. 2. — Tôle laminée de 92 % { [(E — e)/E] × 100 }.
Déformations localement intenses (b) dans une matrice moins écrouie (a). (G × 1000.)

Fig. 3. — Échantillon de la figure 2 chauffé à 350° C pendant 210 s.
Recristallisation précoce (b) et tardive (a). (G × 1000.)

La courbe d'adoucissement a été suivie en fonction de l'évolution structurale, les différents stades sont indiqués sur la figure 4 : l'adoucissement est précédé d'un léger durcissement avant toute modification de structure perceptible micrographiquement, comme l'a déjà signalé O. Izumi (2).

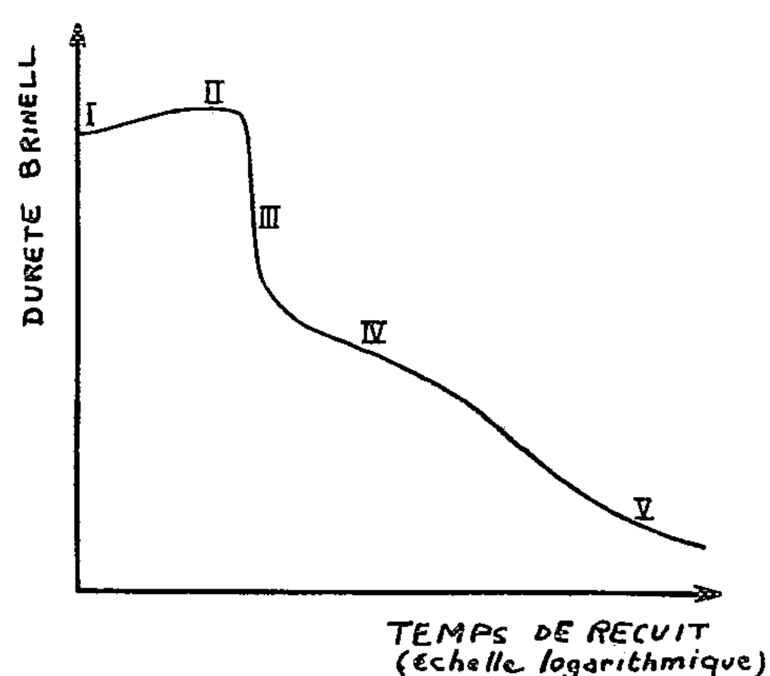


Fig. 4. — Courbe d'adoucissement
pour le recuit isotherme d'une tôle fortement laminée.

I. État écroui; II. Premier durcissement; III. Premier stade de recristallisation; IV. Deuxième stade de recristallisation; V. Croissance homogène du grain.

La succession des deux types de recristallisation a été notée pour des chauffages entre 250 et 700° C : la température ne semble influer que sur leur cinétique. On peut par exemple retenir la recristallisation précoce en coexistence avec la tardive aussi bien après quelques secondes à 700° C qu'après 500 h à 250° C. En aucun cas, on n'a pu observer une évolution du type restauration, maintenant classique pour l'aluminium ([3]).

En ce qui concerne l'orientation préférentielle avant et après recuit, l'étude de Wilson et Brick ([4]) avait montré que la texture (110) $[1\bar{1}2]$, développée après de fortes déformations, évolue en texture (113) $[21\bar{1}]$ après un chauffage à 400° C pendant 1 h. Après 1 h à 700° C, celle-ci revient à l'orientation (110) $[1\bar{1}2]$, mais plus dispersée qu'à l'état écroui.

Nos essais permettent de conclure que la première orientation correspond à la recristallisation précoce à grains fins et stables, tandis que la seconde, qui se substitue progressivement à la première, est celle qui naît dans les zones « claires » initialement moins écrouies. Il n'y a donc pas deux générations successives de germes mais une recristallisation primaire en deux étapes.

Malgré des différences essentielles en ce qui concerne l'évolution structurale, les propriétés mécaniques procurées par les recuits ménagés après déformation élevée ont, en pratique, le même caractère, qu'il s'agisse du laiton ou de l'aluminium : capacité de déformation élevée pour un niveau donné de résistance mécanique.

La résistance à la déformation pour l'aluminium résulte d'une part, de la proportion d'écrouissage résiduel et de la taille des sous-grains dans le métal en cours de restauration, d'autre part, de la taille des grains dans les domaines éventuellement recristallisés. Pour le laiton α, cette résistance résulte de la proportion de métal resté totalement écroui par rapport aux domaines recristallisés et, d'une façon très importante, de la dimension des grains.

Il résulte de notre étude qu'avec le laiton, il ne faut attendre une stabilité relative du grain, au cours des recuits, que pour des déformations préalables dépassant 70 à 80 % $\{[(E - e)/E] \times 100\}$.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) M. Cook et T. Ll. Richards, *J. Inst. Metals*, 69, 1943, p. 351.

(2) O. Izumi, *Sc. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, série A, 11, 1959, p. 123.

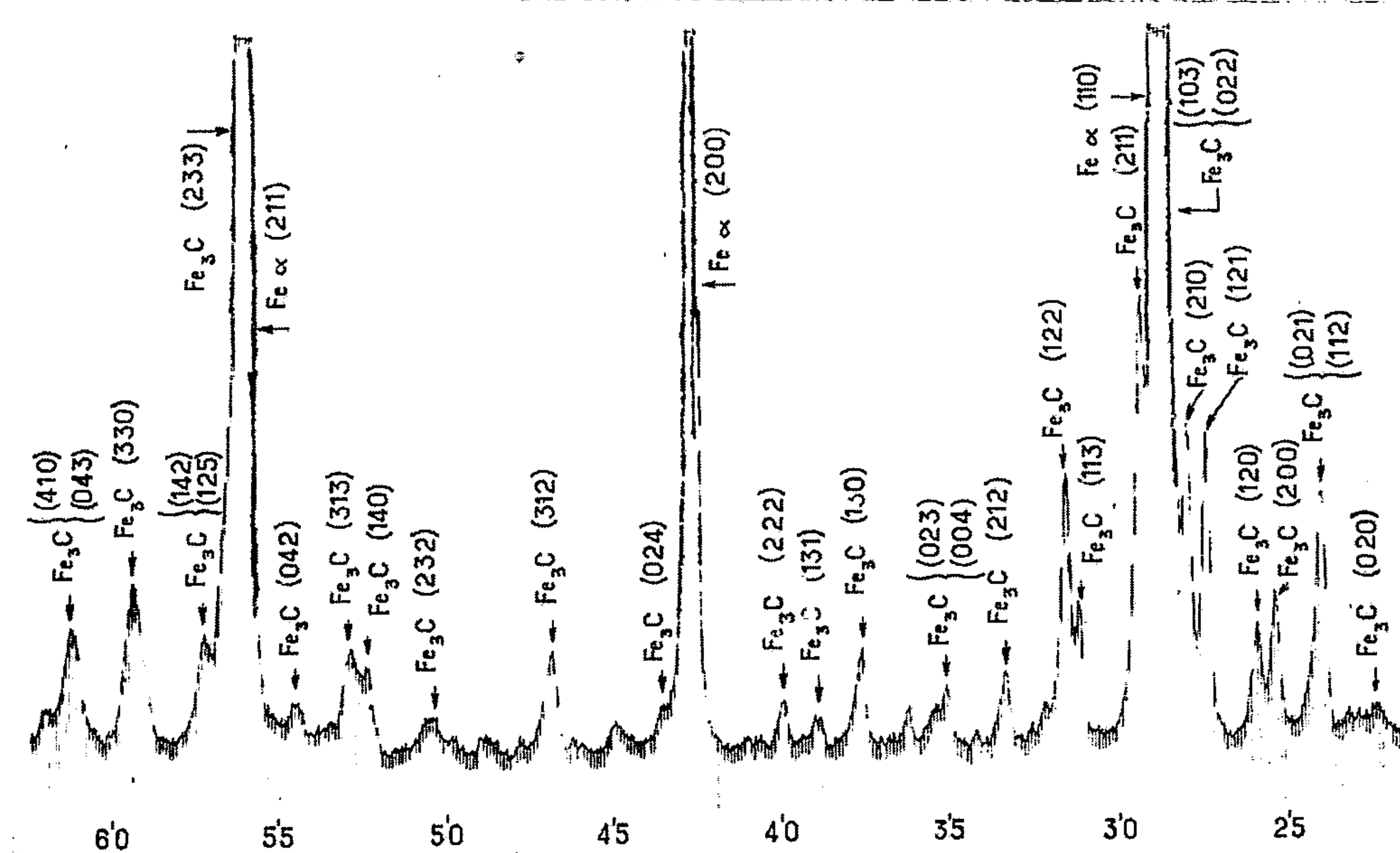
(3) J. Hérenguel, *Rev. Alu.*, 35, 1958, p. 405.

(4) F. H. Wilson et R. M. Brick, *Met. Tech.*, TP 1803, 12, 1945.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Identification* in situ *de la cémentite par diffraction de rayons X*. Note (*) de MM. **Paul Gendrel** et **Léon Jacqué**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a pu identifier une trentaine de raies du spectre de diffraction de la cémentite d'un acier à 1 % de carbone sans qu'il ait été nécessaire de procéder à l'isolement du carbure.

On admet généralement que la mise en évidence par diffraction de rayons X de carbures finement précipités dans les alliages fer-carbone n'est possible qu'après isolement de ces derniers de la matrice ([1]). Nous avons pu toutefois procéder à l'examen du carbure *in situ* sur des échantillons d'acier à 1,03 % de carbone, que la cémentite soit précipitée sous



forme de gros cristaux ou sous forme finement divisée. Le métal de départ est une tôle de fer de grande pureté de 22/100e de millimètre d'épaisseur qu'on cémente à 1000° C dans une atmosphère de CH_4. Pour obtenir, dans ces conditions, un alliage de concentration en carbone supérieure à la concentration eutectoïde avec précipitation de cémentite hypereutectoïde, l'expérience montre que le mélange carburant doit être très riche en CH_4. Après 15 h de traitement dans un courant de CH_4 pur, l'échantillon titre un peu plus de 1 % de carbone au cœur. La surface est recouverte d'un dépôt de graphite qu'on élimine par abrasion mécanique

suivie d'un polissage au bain fluonitrique. L'épaisseur de la plaquette est alors ramenée à 18/100e de millimètre lors de son examen par réflexion au diffractomètre. Celui-ci est à monochromateur de quartz à focalisation dissymétrique du type Johansson. Le tube est alimenté sous 50 kV et 12 mA et l'on utilise soit la raie K_α du fer, soit la raie K_α du cobalt. Le détecteur est un compteur à scintillation dont le rendement quantique est voisin de 100 % pour ces fréquences. La sensibilité maximale est obtenue en l'utilisant avec une vitesse de balayage faible et en le couplant à un dérivateur de grande inertie.

Deux types d'échantillons, cémentés dans les conditions précisées

		Échantillon A.					Échantillon B.				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
hkl.	θ'_{Fe}.	$\left(\frac{1}{d^2_{hkl}}\right)_{Fe}$.	θ_{Co}.	$\left(\frac{1}{d^2_{hkl}}\right)_{Co}$.	$(Ir)_{Fe}$.	$(Ir)_{Co}$.	$I_{réf}$.	$\left(\frac{1}{d^2_{hkl}}\right)_{cal}$.	θ_{Co}.	$\left(\frac{1}{d^2_{hkl}}\right)_{Co}$.	Réf.
020.....	22,4	0,1550	-	-	-	-	5	0,1545	-	-	-
112.....	23,95	0,1759	21,95	0,1747	65	65	65	0,1755	21,80	0,1724	-
021.....		-	-	-	-	-	-	0,1765		-	-
200.....	25,3	0,1949	23,50	0,1987	30	-	25	0,1955	23,10	0,1924	-
120.....	25,9	0,2036		-	30	-	25	0,2034	23,55	0,1995	-
121.....	27,4	0,2260	25,0	0,2233	85	70	60	0,2254	25,0	0,2233	-
210.....	28,0	0,2352	-	-	75	-	70	0,2341	-	-	-
022.....	-	-	-	-	-	-	60	0,2425	-	-	-
103.....	-	-	-	-	-	-	100	0,2468	-	-	Jack
211.....	29,4	0,2572	-	-	60	-	55	0,2561	-	-	-
113.....	31,2	0,2864	28,7	0,2883	45	-	-	0,2855	28,7	0,2883	-
122.....	31,5	0,2914		-	50	-	40	0,2914		-	Petch
212.....	33,3	0,3217	30,4	0,3201	25	20	15	0,3221	30,3	0,3182	-
004.....	35,1	0,3529	32,0	0,3510	20	25	15	0,3519	32,0	0,3510	-
023.....		-	-	-	-	-	-	0,3524		-	-
221.....	-	-	33,10	0,3728	-	8	7	0,3719	-	-	-
130.....	37,6	0,3974	34,3	0,3970	25	25	20	0,3964	34,2	0,3949	-
131.....	38,8	0,4190	-	-	5	-	-	0,4185	35,20	0,4154	Marion et Faivre
222.....	39,9	0,4392	36,25	0,4371	10	15	-	0,4380	36,20	0,4360	
024.....	43,5	0,5057	39,3	0,5042	5	5	-	0,5064	-	-	
312.....	46,8	0,5671	42,25	0,5651	30	25	-	0,5665	42,20	0,5640	
232.....	50,3	0,6318	45,35	0,6327	30	30	-	0,6311	45,40	0,6338	
140.....	52,35	0,6690	46,95	0,6675	30	30	-	0,6669	46,50	0,6578	
313.....	52,80	0,6772	47,30	0,6752	20	-	-	0,6764	47,0	0,6686	-
141.....	53,45	0,6888	47,90	0,6882	5	5	-	0,6888	-	-	-
042.....	54,40	0,7056	48,70	0,7056	10	20	-	0,7060	48,65	0,7044	-
233.....	56,45	0,7414	-	-	70	-	-	0,7411	-	-	-
125.....	57,20	0,7540	-	-	20	-	-	0,7533	-	-	-
142.....		-	-	-	-	-	-	0,7548	-	-	-
330.....	59,2	0,7875	52,55	0,7877	40	40	-	0,7875	52,5	0,7868	-
043.....	61,1	0,8181	54,0	0,8182	50	50	-	0,8159	54,0	0,8182	-
410.....		-	-	-	-	-	-	0,8206		-	-
422.....	78,7	1,0263	64,9	1,0250	15	20	-	1,0244	64,6	1,0200	-
216.....		-	-	-	-	-	-	1,0260	-	-	-

ci-dessus, ont été examinés : l'un, A, perlitique, refroidi lentement, avec dépôt de gros cristaux de cémentite répartis uniformément dans la masse; l'autre, B, troostitique, refroidi rapidement sous courant d'hydrogène à 30°, dans lequel le carbure se présente sous forme finement divisée, peu visible au microscope, à l'exception de précipités plus importants limitant le contour des grains.

Nous donnons ci-dessus une reproduction de l'enregistrement obtenu avec l'échantillon B (titrant 1,03 % de carbone) et l'ensemble des résultats est consigné dans le tableau joint. La colonne 1 porte les indices *hkl* des plans réflecteurs, la colonne 2 l'angle de Bragg pour λ_{Fe} relatif à l'échantillon A, la colonne 3 les valeurs de $1/d^2_{hkl}$ en $(\text{Å})^{-2}$ déduites de la relation $1/d^2_{hkl} = 4 \sin^2 \theta_{Fe}/\lambda_{Fe}$, les colonnes 4 et 5 les valeurs analogues correspondant à λ_{Co}, la colonne 9 les valeurs de $1/d^2_{hkl}$ calculées d'après les données de Jack [2] et Petch [3] (à savoir, maille orthorhombique de paramètre $a = 4{,}5234$ Å; $b = 5{,}0883$ Å; $c = 6{,}7426$ Å), enfin les colonnes 10 et 11 les valeurs expérimentales relatives à l'échantillon B.

La première partie du spectre, jusqu'à la raie (130) est rigoureusement identique aux résultats de Jack d'une part [2] obtenus avec une cémentite préparée par action de CO sur Fe_2N et à ceux de Petch d'autre part [3], qui a opéré à partir du carbure formé dans un acier en dessous de 500° C, à l'exception des raies (022) et (103) qui, dans notre cas, sont masquées par la raie (110) du fer, très intense. La seconde partie, jusqu'à la raie (140) correspond également aux résultats des clichés Debye et Scherrer donnés par Marion et Faivre [4] dont l'investigation a porté sur de la cémentite de revenu à 500° C. Ces auteurs ont d'ailleurs obtenu récemment des clichés Debye et Scherrer de cémentite, directement sur des aciers hypereutectoïdes [5].

Nos résultats complètent par 11 raies nouvelles le spectre de diffraction antérieurement obtenu à partir du produit isolé et confirment ainsi largement les valeurs des paramètres de Fe_3C données par Jack. Nous sommes, par ailleurs, persuadés que la diffractométrie X peut devenir non seulement une méthode d'identification rapide de la cémentite des aciers et des fontes, mais qu'elle doit permettre de suivre l'évolution des phases au cours des réactions du système cristallin.

(*) Séance du 7 novembre 1960.
(1) F. MARION et R. FAIVRE, *Rev. Métallurg.*, 54, 1957, p. 725.
(2) JACK, *Nature*, 158, 1946, p. 60.
(3) PETCH, *J. Iron and Steel Inst.*, 149, 1944, p. 95.
(4) F. MARION et R. FAIVRE, *Rev. Métallurg.*, 55, 1958, p. 459.
(5) R. FAIVRE, Communication personnelle.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude micrographique des transformations structurales dans les solides.* Note (*) de M. ANDRÉ KERLEROUX, présentée par M. Armand de Gramont.

Le tracé des diagrammes d'équilibre et l'étude des cinétiques de réaction à des températures autres que celle de l'ambiance se sont toujours heurtés à une difficulté majeure : celle de l'observation directe des phases stables à ces températures. Généralement, la stabilisation des phases est obtenue par une opération de trempe qui entraîne souvent des réactions secondaires. Il en résulte une morphologie de l'état trempé qui donne la possibilité de déterminer l'état présent à la température envisagée mais qui nécessite une interprétation délicate.



Fig. 1. — Aiguilles du type martensite : Bronze à l'aluminium à 280° C. (G × 350).

Toute méthode d'examen direct en température est donc d'un intérêt primordial. A la suite de divers expérimentateurs, dont le premier fut, en 1909, Oberhoffer [1], nous avons réalisé une platine de microscope permettant le chauffage sous vide des échantillons à étudier.

Une chambre laboratoire, refroidie par une circulation d'eau, dans laquelle se trouvent : le porte-échantillon, un thermocouple amovible, des passages étanches permettant le maintien d'une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} mm Hg, ainsi que l'introduction éventuelle de gaz.

On observe l'échantillon au travers d'une fenêtre en silice, protégée des vaporisations de métal par un volet en tantale commandé de l'extérieur. Pour les forts grossissements, la présence de la lame de silice a nécessité la correction des objectifs du microscope métallographique utilisé.

Le chauffage des échantillons peut être assuré de deux façons distinctes :

Par un four à résistance bobinée; la température maximale, dans ce cas, est de 1100° C;

Par un chauffage direct; l'échantillon nécessairement conducteur est traversé par un courant électrique d'environ 20 A : l'intérêt de ce procédé réside dans la facilité avec laquelle on peut porter l'échantillon, en quelques secondes, à une température voisine de 1500° C, et lui faire subir un traitement de trempe à cette température par coupure du courant de chauffage.



Fig. 2. — Corrosion à 650° C, par H_2S d'un laiton à l'aluminium. (G × 350.)

Les figures 1 et 2 se rapportent à des phénomènes que nous avons étudiés et que nous citerons simplement :

Apparition des réactions du type martensitique dans un bronze d'aluminium, à partir de 650° C par refroidissement de 200° C/s (*fig.* 1).

Corrosion à chaud d'un laiton à l'aluminium sous faible pression d'hydrogène sulfuré humide (*fig.* 2).

L'attaque par gaz et l'évaporation thermique sélective des métaux nous ont permis de mettre en évidence des structures formées au cours du chauffage.

La nécessité d'obtenir, dans les laboratoires de recherches, des températures fréquemment supérieures à 1500° C pour les échantillons, nous amènera, dans un proche avenir, à perfectionner le dispositif utilisé jusqu'à présent.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) OBERHOFFER, *Stahl und Eisen*, 1909, p. 879.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Relation entre constantes relatives d'acidité dans l'éthanol et constantes vraies.* Note de M. **Robert Schaal** et Mme **Christiane Gadet**, présentée par M. Georges Chaudron.

La comparaison entre constantes vraies et constantes relatives d'acidité dans l'éthanol, mesurées spectrophotométriquement, permet d'établir la relation $pK_{H}^{S} - pKa = -p[C_2H_5O^-] - H = -16{,}44$ valable à 20° C.

L'éthanol est très utilisé dans les études physicochimiques de composés organiques car son pouvoir solvant et sa faible acidité propre sont très appréciables. De nombreux acides, trop faibles pour être utilisés dans l'eau, peuvent être dissous dans l'éthanol où les constantes d'ionisation, propres à ce solvant, peuvent être mesurées : il serait intéressant de connaître avec précision les relations entre les constantes d'ionisation vraies (déterminées thermodynamiquement dans l'eau) et ces constantes mesurées dans l'éthanol.

Pour établir expérimentalement une telle relation et pour obtenir en même temps l'échelle d'acidité de l'éthanol effectivement utilisable vers les fortes basicités, nous avons mesuré les constantes relatives d'ionisation d'acides très faibles. Bien que le seul travail effectué dans ce domaine par Stearns et Wheland [1] donne les constantes d'ionisation, à l'aide de la seule valeur connue du produit d'autoprotolyse (à 25° C), nous avons préféré déterminer les constantes relatives d'acidité définies par la relation

$$K_{H}^{S} = \frac{Ka^{S}}{K_S},$$

avec

K_{H}^{S}, constante relative d'acidité dans le solvant;

K_{A}^{S}, constante d'acidité dans le solvant;

K_S, produit d'auto-protolyse du solvant

qui permet d'éliminer la valeur de K_S, valeur encore inconnue à 20° C.

Les quatre aminés nitrés utilisés dans ce travail ont déjà été soigneusement étudiés dans différents travaux et leurs constantes d'ionisation thermodynamiques vraies (c'est-à-dire rapportées à l'eau) ont été, en particulier mesurées et vérifiées à plusieurs reprises à l'aide des fonctions d'acidité des mélanges d'eau et d'éthylène diamine [3], d'eau et d'éthanolamine [4], d'eau et d'hydrazine [5].

Détermination expérimentale des constantes relatives d'acidité. — L'acidité des amines nitrées utilisées n'est pas suffisante pour qu'on puisse obtenir directement des solutions contenant uniquement les ions correspondants; les sels formés avec l'éthoxyde de sodium sont donc toujours partiellement solvolysés, même aux plus fortes concentrations basiques utilisées.

La détermination des constantes relatives d'acidité a été faite par une méthode déjà décrite [6], sur un spectrophotomètre Jobin-Yvon; la méthode d'extrapolation basée sur les deux formules ci-dessous a été utilisée pour obtenir les coefficients d'absorption correspondant aux ions à 20° C

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_i} + \frac{1}{b.K_H^S.\varepsilon_i}$$

(lorsqu'il est possible de choisir une longueur d'onde à laquelle la molécule n'absorbe pas)

$$\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_m} = \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_m} + \frac{1}{b.K_H^S(\varepsilon_i - \varepsilon_m)}$$

(dans le cas contraire avec $\varepsilon_m < \varepsilon_i$).

Dinitro-2.4 *diphénylamine*. — Les spectres correspondant aux différentes valeurs en base, présentent un point isobestique à 3 840 Å et un maximum pour l'ion à 4 150 Å, mais les mesures ont été effectuées à 5 000 Å, longueur d'onde où la molécule n'absorbe plus. Cette région correspond à une faible variation de l'absorption et la loi de Beer s'applique dans un grand intervalle de concentration.

Concentration finale en amine : $0{,}5.10^{-4}$ M. $\varepsilon_i \to 10\,000$.

b.	$\frac{1}{b}$.	ε.	$\frac{1}{\varepsilon}$.	K_H^S.
0,0045 N	222	1 900	$52{,}1.10^{-5}$	52,0
0,0075	133,5	2 800	35,2 »	51,5
0,0135	74,1	4 100	24,0 »	52,0
0,0225	44,5	5 840	17,5 »	62,5
0,040	12,5	8 300	12,1 »	62,0

Dinitro-4.4′ *diphénylamine*. — Maximum d'absorption de l'ion : 5 600 Å, longueur d'onde de mesure. Point isobestique : 4 300 Å.

$C = 0{,}5.10^{-4}$ M, $\varepsilon_i \to 39\,200$.

b.	$\frac{1}{b}$.	ε.	$\frac{1}{\varepsilon}$.	K_H^S.
0,0058 N	172,5	5 600	$17{,}8.10^{-5}$	28,8
0,00812	123	7 700	13,1 »	29,7
0,0104	95,7	9 300	10,7 »	29,8
0,0116	86,1	9 600	10,4 »	27,8
0,0232	43,1	16 800	5,91 »	32,4
0,0348	28,7	20 000	5,12 »	30,0
0,0464	21,5	22 200	4,51 »	28,1
0,0580	17,2	25 200	3,92 »	31,1
0,0812	12,3	28 000	3,62 »	30,3

Nitro-3 *carbazole*. — Maximum d'absorption de l'ion 4 700 Å, longueur d'onde de mesure. Point isobestique : 3 600 Å

$C = 0{,}5.10^{-4}$ M, $\varepsilon_i \to 11\,250$.

b.	$\frac{1}{b}$.	ε.	$\frac{1}{\varepsilon}$.	K_H^S.
0,060 N	16,66	6 160	1,62.10⁻⁴	20,2
0,045	22,22	5 440	1,84 »	20,8
0,040	25,0	5 300	1,89 »	23,0
0,030	33,33	4 600	2,18 »	23,1
0,015	66,66	2 760	3,62 »	21,6
0,012	83,2	2 340	4,26 »	21,8

Dinitro-2.4 *aniline*. — Maximum d'absorption de l'ion : 5100 Å, longueur d'onde de mesure. Point isobestique : 3 800 Å.

$C = 10^{-4}$ M, $\varepsilon_i \to 10\,000$.

b.	$\frac{1}{b}$.	ε.	$\frac{1}{\varepsilon}$.	K_H^S.
0,0105	95,5	520	19,1 .10⁻⁴	5,31
0,0210	47,6	1 000	10,0 »	5,30
0,0315	31,8	1 400	7,15 »	5,35
0,0630	15,8	2 520	3,96 »	5,32

Constantes relatives d'acidité et constantes vraies. — Pour un monoacide, la constante d'acidité vraie est reliée à la fonction d'acidité par la relation

$$pKa = H - \log\frac{|A^-|}{|AH|} = -\log\left([H^+]\frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}}\right) - \log\frac{|A^-|}{|AH|} \quad (^7).$$

La constante relative d'acidité définie par

$$K_H^S = \frac{|A^-|}{|AH|}\,\frac{1}{[C_2H_5O^-]},$$

ce qui conduit à

$$pK_H^S - pKa = -p[C_2H_5O^-] - H = P.$$

La valeur de P peut être obtenue de deux manières différentes soit en comparant les deux séries de valeurs pK_H^S et pK_a, soit en déterminant les valeurs de la fonction d'acidité de mélanges éthoxyde de sodium + éthanol. N'ayant pas le moyen actuellement de mesurer le coefficient d'activité de l'ion éthoxyde, nous avons calculé P par le premier procédé :

	pKa.	K_H^S.	pK_H^S.	P.
Dinitro-2.4 diphénylamine	14,65	56,0	−1,75	−16,40
Dinitro-2.4 aniline	15,80	5,30	−0,72	−16,52
Dinitro-4.4′ diphénylamine	14,96	29,8	−1,47	−16,43
Nitro-3 carbazole	15,10	21,7	−1,33	−16,43

(1) R. S. STEARNS et G. W. WHELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2065.
(2) P. S. DANNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 2832.
(3) R. SCHAAL, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 701.
(4) F. MASURE, R. SCHAAL et P. SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1143.
(5) P. FAVIER et R. SCHAAL, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 2011.
(6) C. VERMESSE-JACQUINOT, R. SCHAAL et P. SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 141.
(7) Crochets : activités; parenthèses : molarités.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Les structures cristallines du polyacrylonitrile.* Note (*) de MM. **René Stéfani**, **Maurice Chevreton**, Mlle **Monique Garnier** et M. **Charles Eyraud**, présentée par M. René Perrin.

Les diagrammes de fibre du polyacrylonitrile s'interprètent simplement si l'on admet la coexistence de deux phases cristallines, formées par l'association de courts segments syndiotactiques ou isotactiques se succédant le long des chaînes linéaires. Ces résultats permettent d'expliquer les transformations structurales du polymère.

Dans une publication antérieure ([1]) nous avons proposé, pour interpréter la majeure partie du diagramme de fibre du polyacrylonitrile (PAN), une maille orthorhombique à base centrée constituée de motifs syndiotactiques : groupe d'espace C_{2v}^{16}-C*mc* 2. Des mesures plus précises, fondées en particulier sur le dédoublement de la première raie intense, conduisent aux paramètres de maille suivants :

$$a = 10{,}20 \pm 0{,}10\ \text{Å}, \qquad b = 6{,}10 \pm 0{,}10\ \text{Å}, \qquad c = 5{,}10 \pm 0{,}10\ \text{Å}.$$

Dans l'hypothèse de quatre monomères par maille, on calcule une densité théorique de 1,11 bien inférieure aux valeurs expérimentales qui s'échelonnent entre 1,17 et 1,22 ([2]). Cette contradiction apparente implique l'existence de régions à plus forte densité.

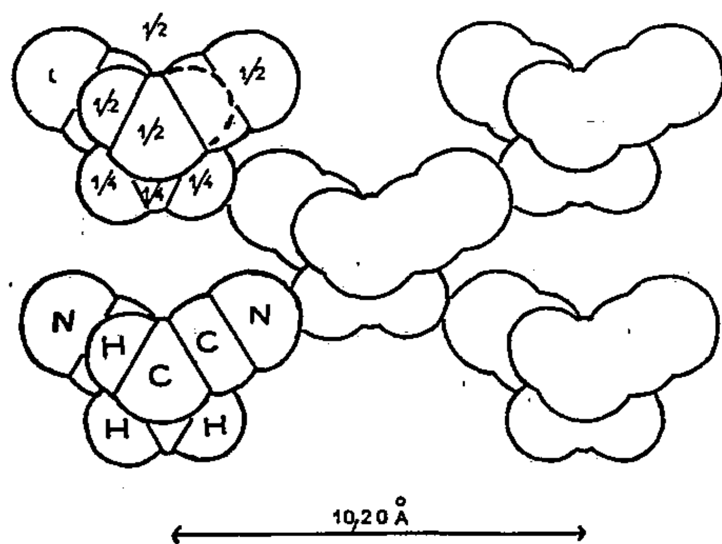


Fig. 1.

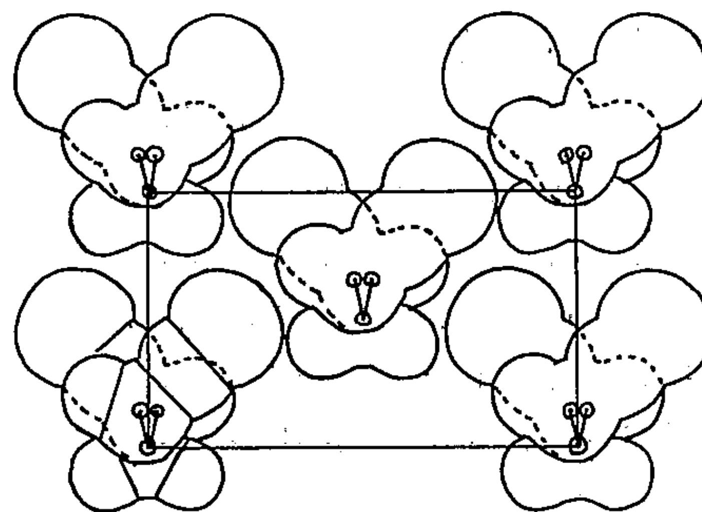


Fig. 2.

Les facteurs de structure $nF_{(1)}^2$, calculés pour un modèle syndiotactique classique à chaîne plane (*fig.* 1) et les intensités observées des raies à 5,10 et 5,25 Å, ne sont pas compatibles (tableau). Au contraire, dans le cas d'une chaîne gauche dont les groupements latéraux font avec le plan moyen un angle voisin de 46° (*fig.* 2), on obtient à la fois un bon accord des intensités calculées ($nF_{(2)}^2$) et observées et un arrangement plus logique des molécules : cet arrangement implique en particulier des liaisons hydrogène entre les groupements nitriles très polaires et les atomes d'hydrogène des carbones tertiaires.

Nous attribuons à la seconde phase cristalline la tache équatoriale qui apparaît à 3,35 Å par recuit à 120° C des fils étirés ([3]). En admettant alors que cette phase dense soit formée à partir de segments isotactiques linéaires, l'arrangement compact de tels motifs correspondra à une maille sensiblement tétragonale de coté 4,74 Å (*fig.* 3) et de densité théorique 1,54. Une proportion d'environ 20 % de cette structure rend bien compte à la fois de l'intensité relative de la raie à 3,35 Å (raie 110) et de la densité expérimentale du polymère.

hkl	$d_{cal.}$	$d_{exp.}$	$I_{exp.}$	$nF^2_{(1)}$	$nF^2_{(2)}$
110	5,24	5,26	t.F.	318	270
200	5,10	5,10	F.	32	107
020	3,05	3,00	m.F.	10	28
310	2,97			230	346
220	2,62	2,64	t.f.	167	45
400	2,55	2,54	t.f.	53	16
130	2,02	1,95	tt.f.	9	17
420	1,95			69	75
510	1,935			18	29
$\bar{1}11$	3,65	3,60	f.	381	269
201	3,60			134	180
221	2,23	diffusion		113	132
$\bar{1}12$	2,29	2,28	t.f.	176	252
202	2,28			36	3
022	1,96		0	117	73

Tableau

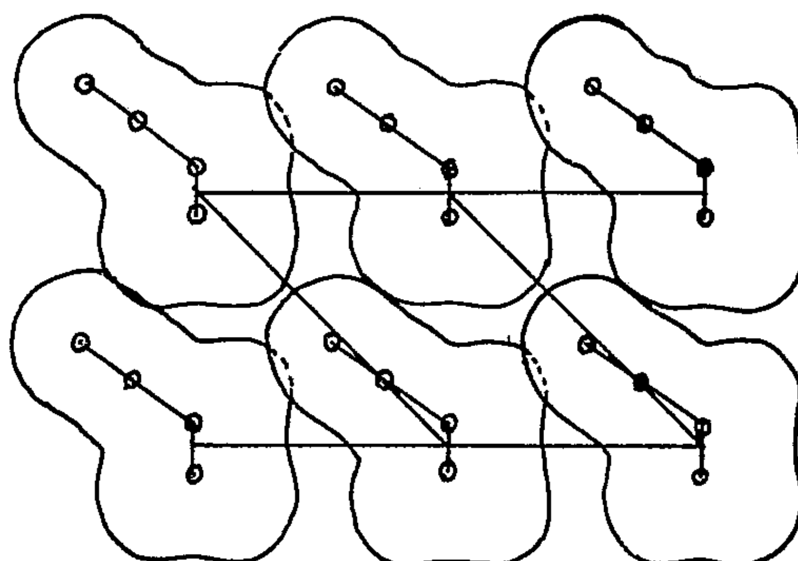


Fig. 3.

Le diagramme de fils non recuits présente à la place de la raie à 3,35 Å, un halo orienté s'étendant de 3,0 à 3,5 Å, caractéristique d'une structure cristalline très imparfaite.

Dans ces hypothèses, le traitement de recuit des fils correspond à une « cristallisation » des segments de chaînes isotactiques. On peut observer également cette transformation sur des fils non étirés. Les poudres brutes de polymérisation ne la manifestent pas, leurs diagrammes Debye-Scherrer ne présentant jamais de halo. On peut en conclure que le désordre des segments isotactiques se produit au cours de l'élaboration du fil et non au cours de la polymérisation. Cependant, par compression des poudres sous plusieurs tonnes par centimètre carré, on peut aussi créer cet état de désordre qui disparaît encore par chauffage à 120° C.

Cette différence de comportement des fils et des poudres, manifestée par l'évolution des diagrammes de rayons X, se traduit également par des différences d'évolution de la densité au voisinage du point de transformation : la densité des fils augmente de 1 % environ alors que celle des poudres ne subit pas de changement.

Des études précédentes il semble résulter que les poudres ne subissent pas de transformation par traitement thermique. Or on sait ([4]) que par chauffage à sec au voisinage de 120° C ou en suspension aqueuse à 80° C, la solubilité à froid du polymère dans le D.M.F. diminue fortement. Nous invoquerons, pour expliquer ce comportement propre au produit brut de polymérisation, une transformation structurale d'un deuxième type mettant en cause la structure moléculaire des chaînes et non leur mode d'arrangement.

Au cours de la polymérisation à température relativement basse, il se forme des séquences syndiotactiques à chaînes planes (*fig.* 1) dont les interactions du type —CN→H_2C— sont facilement détruites par le DMF. Par chauffage du solide, les atomes acquièrent une mobilité suffisante pour que les chaînes en se déformant faiblement développent de nouvelle liaisons hydrogène plus fortes —CN→HC— (*fig.* 2).

Il n'est malheureusement pas possible de vérifier cette interprétation. La spectroscopie infrarouge ne permet pas de mettre en évidence une interaction —CN→HC— par déplacement de la bande CN ([5]), d'autre part les diagrammes de poudre sont trop flous pour qu'on puisse observer le dédoublement des raies à 5,10 et 5,26 Å.

L'analyse thermique différentielle montre que la transformation interchaîne des cristaux denses constitués de segments iso est faiblement exothermique : par contre à la précision des mesures près, la tranformation intramoléculaire des chaînes syndio est athermique.

Il résulte de cette étude qu'on ne peut attribuer à un polymère constitué d'alternances de chaînons iso et syndio le long d'une même chaîne les propriétés d'un polymère atactique ([6]), non justifiable des nombreuses transformations structurales auxquelles peut donner lieu le précédent.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

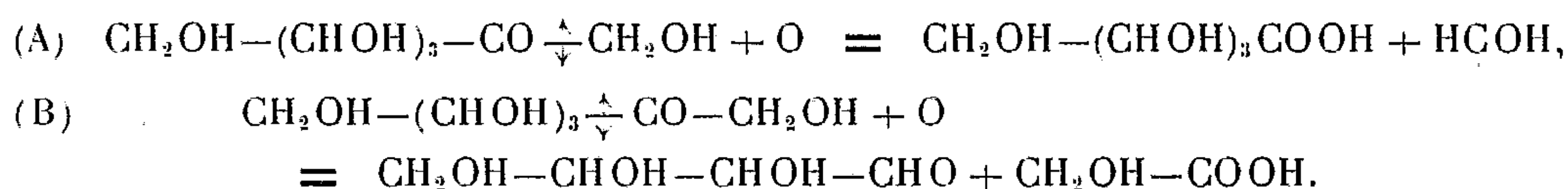
([1]) R. Stefani, M. Chevreton, J. Terrier et Ch. Eyraud, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2006.
([2]) H. Rein, *Angew. Chem.*, 61, n° 6, 1949, p. 242.
([3]) R. C. Houtz, *Text. Res. J.*, nov. 1950, p. 786 à 801.
([4]) Hunyar, *Fas. Fors. und Text. Techn.*, n° 7, 1956, p. 165.
([5]) J. P. Jesson et H. W. Thompson, *Spectroch. Acta*, n° 13, 1958, p. 217.
([6]) C. Y. Liang et S. Krimm, *J. Pol. Sc.*, n° 31, 1958, p. 513.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Lyon,*
Laboratoire de Génie chimique,
B. P. 59, *Villeurbanne Principal, Rhône.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Comportement anormal des aldoses sous l'action de l'acide periodique.* Note (*) de M. **Paul Fleury** et Mme **Léa Le Dizet**, présentée par M. René Fabre.

Les auteurs montrent que l'oxydation des aldoses par l'acide periodique libre provoque d'une façon constante la formation, à côté des produits normaux, de petites quantités d'acide glyoxylique et d'acide glycolique. Ces deux acides sont précisément formés normalement, mais en quantité bien plus importante, dans l'oxydation periodique des cétoses. Pour expliquer ces faits, les auteurs suggèrent un mécanisme commun à ces deux catégories d'oses.

Nous avons montré précédemment avec J. Courtois [1] que, dans les produits de la réaction de l'acide periodique (PI) sur les cétoses, on pouvait caractériser l'acide glycolique (AGO) et l'acide glyoxylique (AGX), chacun de ces deux acides étant respectivement le témoin d'une des deux réactions simultanées de PI sur les cétoses amenant la coupure de la molécule, soit d'un côté, soit de l'autre de la fonction cétonique caractéristique d'un cétose. Cette coupure se fait, soit entre les carbones 1 et 2 et menant à AGX (par l'intermédiaire d'un acide aldonique en C_5 pour un cétose en C_6), soit entre les carbones 2 et 3 en donnant AGO.



$$(A)\quad CH_2OH-(CHOH)_3-CO \div CH_2OH + O = CH_2OH-(CHOH)_3COOH + HCOH,$$

$$(B)\quad CH_2OH-(CHOH)_3 \div CO-CH_2OH + O = CH_2OH-CHOH-CHOH-CHO + CH_2OH-COOH.$$

Ce comportement des cétoses s'oppose donc nettement à celui des aldoses qui, classiquement, mèneraient uniquement, selon les règles établies par Malaprade [2] et par l'un de nous avec J. Lange [3], à l'acide formique et à l'aldéhyde formique. Or, diverses circonstances ont attiré notre attention sur une ancienne observation [5] qui nous avait révélé que l'oxydation du glucose par PI en milieu acide donnait lieu constamment à un léger dégagement de gaz carbonique qui n'était pas prévu par la réaction classique et qui pouvait peut-être s'expliquer par la formation intermédiaire de AGX.

Nous avons été ainsi amenés à rechercher AGX et AGO dans les produits d'oxydation des aldoses par PI en milieu acide en utilisant les techniques mises en œuvre dans nos recherches sur les cétoses [6].

En utilisant la réaction spécifique à la dixanthylhydrazone de Fosse modifiée par nous, nous avons obtenu une réaction positive (quoique d'intensité variable) avec tous les aldoses que nous avons utilisés (mannose, glucose, galactose, arabinose, xylose). En appliquant, selon notre technique, la réaction à l'acétophénone à l'aldose qui nous donnait la réaction de Fosse la plus intense nous avons pu isoler et identifier le produit de condensation de l'acétophénone avec AGX, l'acide diphénylacylacétique (R. de Bougault).

Par contre, en employant la technique d'oxydation ménagée de J. E. Courtois et M. Guernet [4], la réaction de Fosse devient totalement négative (comme cela se produit à peu près dans le cas des cétoses), mais, en traitant à nouveau par PI le produit de l'oxydation ménagée, la réaction de Fosse devient positive et même plus fortement que par action de PI en excès, confirmant l'hypothèse de la formation, dans l'oxydation ménagée, d'un acide aldonique qui donne AGX par PI en excès [5]. Rappelons que, dans notre étude sur les cétoses, nous avons pu isoler et identifier deux de ces acides aldoniques [1].

En opérant par cette technique de la « double oxydation », nous avons obtenu, avec le glucose, une réaction de Bougault positive. Des estimations semi-quantitatives nous permettent d'admettre la formation de 3 à 4/100e de molécule de AGX par molécule d'aldose.

D'autre part, notre technique de dosage de l'acide glycolique nous a montré la présence constante de AGO à la dose de 1 à 2/100e de molécule dans les mêmes aldoses, sous l'action de PI en milieu acide en excès, un peu moins par oxydation ménagée. Dans le cas le plus favorable (mannose), nous avons pu extraire et identifier l'AGO isolé sous forme de sel de baryum.

Nous devons toutefois signaler que des expériences de contrôle sur des polyols correspondant aux aldoses nous ont montré que, si ces polyols ne donnaient pas d'AGX, par contre, ils produisaient, d'une façon constante, des quantités d'AGO s'approchant de celles données par les aldoses dans les mêmes conditions. Ce fait, qui demande de nouvelles recherches, nous contraint à être plus réservés pour nos conclusions concernant AGO.

Pour expliquer ces faits, nous pensons pouvoir utiliser l'hypothèse classique de la formation intermédiaire d'un ène-diol-1.2 invoqué dans l'épimérisation des oses à laquelle viennent précisément d'avoir recours Dubourg et Naffa [7]. Ces auteurs, à la suite de Bamford et Collins [8], admettent la formation possible d'un énolate plus ou moins ionisable comme intermédiaire pour expliquer comment, par oxydation en milieu alcalin au moyen de l'air des trois hexoses (glucose, mannose, fructose), il se forme le même acide arabonique avec des rendements élevés. Cette hypothèse permettrait de comprendre comment les aldoses pourraient, au moins, pour une petite part, mener aux mêmes produits d'oxydation que les cétoses.

La formation de AGX et en partie probablement de AGO relèverait ainsi du mécanisme même qui mène à ces mêmes composés dans l'oxydation periodique des cétoses avec formation transitoire des mêmes intermédiaires labiles.

L'intérêt théorique de cette observation, c'est que l'acide periodique permettrait ainsi de mettre en évidence, en milieu acide, une possibilité de structure qui se manifesterait normalement en milieu alcalin dans l'épimérisation des oses et leur oxydation par l'air.

Du point de vue pratique, il résulte de notre travail, qu'il n'est pas possible de caractériser, après action de PI, de petites quantités de cétoses en présence des aldoses, au moyen de la formation d'acide glyoxylique ou d'acide glycolique.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) P. Fleury, J.-E. Courtois et Mme L. Le Dizet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 235; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1664.

(2) L. Malaprade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 43, 1928, p. 683.

(3) P. Fleury et J. Lange, *J. Pharm. Chim.*, 17, 1933, p. 409.

(4) J.-E. Courtois et M. Guernet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 1388.

(5) P. Fleury, J.-E Courtois et A. Wickstrom, *Ann. Pharm. fr.*, 6, 1948, p. 338.

(6) On trouvera dans un autre recueil le détail de nos expériences.

(7) J. Dubourg et P. Naffa, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1353.

(8) C. H. Bamford et J. R. Collins, *Proc. Roy. Soc. London*, 204, A, 1950, p. 62 et 85; 228, A, 1955, p. 100.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Recherches sur le mécanisme de l'oxydation du magnésium dans l'air.* Note (*) de MM. **Pierre Belin** et **Jacques Ferran**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par combustion incomplète du magnésium dans l'air, le nitrure de magnésium Mg_3N_2 se forme à côté de l'oxyde MgO [1]. Les proportions de chacun de ces corps dépendent de la température, mais également d'autres facteurs moins connus. En chauffant au rouge vif de la poudre de magnesium contenue dans un creuset en fer muni d'un couvercle en amiante percé d'un trou d'aiguille, on obtient principalement du nitrure de magnésium, comme l'ont montré W. Eidmann et L. Möser [2] : c'est d'ailleurs là un procédé pratique de préparation de ce composé.

Si l'on opère maintenant dans un courant d'air desséché et décarbonaté, aux températures inférieures au point d'inflammation du métal, on observe uniquement la formation de l'oxyde MgO. Toutefois, pour expliquer certaines différences d'aspect présentées par les courbes cinétiques relatives à l'oxydation du magnésium dans l'air sec, par rapport à celles obtenues en présence d'oxygène pur, l'hypothèse d'une formation transitoire de nitrure de magnésium a été avancée [3]. Cela conduirait à admettre l'intervention des trois réactions chimiques :

— oxydation :



$$(a) \qquad 2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO;$$

— nitruration :



$$(b) \qquad 3Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2;$$

— transformation du nitrure en oxyde :



$$(c) \qquad 2Mg_3N_2 + 3O_2 \rightarrow 6MgO + N_2.$$

Cette dernière réaction conditionne en fait le mécanisme envisagé puisque les examens superficiels des produits formés au cours de la corrosion du métal dans l'air ne révèlent pas la présence de nitrure.

Si l'on sait depuis longtemps [4] que le nitrure de magnésium réagit vivement lorsqu'il est chauffé dans un courant d'oxygène, la réaction dans un courant d'air sec que nous nous sommes proposés d'étudier, présente un aspect totalement différent.

Nous avons chauffé dans un courant d'air sec des échantillons de nitrure de pureté connue, la durée des expériences étant variable et pouvant atteindre et dépasser 6 h. En fin d'opérations, la fraction de nitrure non transformée est déterminée par action de l'eau sur l'échantillon, refroidi par trempe rapide, l'ammoniac qui se dégage selon la réaction



$$Mg_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3 \nearrow$$

étant fixé par un excès d'acide sulfurique de manière à effectuer ensuite un titrage par retour, en présence de rouge de méthyle.

On peut ainsi noter qu'après chauffage de 6 h à 300° C aucune réaction ne s'est encore produite. A 400° C, le démarrage de la réaction est encore très lent, mais au bout de 3 h, l'oxydation est déjà notable puisque 25 % de nitrure sont déjà transformés. A 500° C, les valeurs des taux de transformation atteignent : 50 % au bout de 3 h et 80 % au bout de 6 h.

D'autre part, il résulte de ces différents essais que la température minimale pour laquelle la transformation du nitrure a pu être décelée après chauffage de 1 h dans l'air sec se situe aux environs de 360° C.

Ces résultats peuvent être comparés avec ceux relatifs à la détermination de la température minimale de nitruration du magnésium chauffé dans un courant d'azote pur. Nous avons trouvé que celle-ci devait être voisine de 400° C, ce qui est en accord avec les résultats de H. Terem (5); nous n'avons pu déceler de traces de nitrure en dessous de cette température, comme l'indiquent P. Stapithanonda et J. L. Margrave (6) qui considèrent la nitruration du magnésium possible dès 300° C.

Par conséquent, si la formation de nitrure de magnésium au cours du chauffage du métal dans un courant d'air sec et décarbonaté devait intervenir, ce ne serait qu'aux températures supérieures à 400° C. Sa présence n'étant pas observée dans ces conditions expérimentales, on peut, dans cette hypothèse, envisager que le nitrure se transforme en oxyde au fur et à mesure de sa formation puisque nous avons établi que cette réaction était possible dans ce domaine de température.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) H. Sainte-Claire-Deville et Caron, *Comptes rendus*, 44, 1857, p. 394; Mallet, *Chem. News*, 38, 1878, p. 39.

(2) W. Eidmann et L. Möser, *Ber.*, 34, 1901, p. 390.

(3) H. Terem, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 905.

(4) F. Brieglieb et A. Geuther, *Lieb. Ann.*, 123, 1862, p. 231.

(5) H. Terem, *Rev. Fac. Sc. Univ. Istanbul*, 16 A, 1951, p. 81.

(6) P. Stapithanonda et J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 1628.

(*Laboratoire de Chimie du Collège Scientifique Universitaire de Tours.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les polyphosphates à longues chaînes et les métaphosphates d'aluminium et de fer trivalent* Note de M. **Ferdinand d'Yvoire**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les polyphosphates à longues chaînes et les métaphosphates d'aluminium et de fer, $M^{(III)}(PO_3)_3$, existent pour les deux cations sous une forme A qui est le tétramétaphosphate, et quatre formes B, C, D, E, qui sont des polyphosphates à longues chaînes. On donne les paramètres cristallographiques des tétramétaphosphates cubiques et du polyphosphate $Al(PO_3)_3$ (E), hexagonal.

Nous avons montré antérieurement l'intérêt que présente l'étude simultanée des orthophosphates acides d'aluminium et de fer trivalent [1]. Dans le cas des poly- et métaphosphates, cette méthode comparative présente un avantage supplémentaire. En effet, alors que la chromatographie s'applique difficilement aux poly- et métaphosphates d'aluminium, elle permet de déterminer aisément la nature de l'anion des phosphates ferriques : une attaque par une solution de soude ou de sulfure de sodium sépare le fer sous forme d'hydroxyde ou de sulfure et solubilise l'anion phosphorique à l'état de phosphate de sodium. Les résultats obtenus peuvent être étendus aux phosphates d'aluminium isomorphes. Presque tous les poly- et métaphosphates d'aluminium que nous avons préparés ont pu ainsi être déterminés grâce à l'existence d'un sel de fer isomorphe. Nous exposerons dans la présente Note des résultats relatifs aux métaphosphates et polyphosphates à longues chaînes des deux métaux.

Ces phosphates sont caractérisés par une même composition chimique, $M^{(III)}(PO_3)_3$. Nous utiliserons par la suite cette notation qui n'implique rien quant au degré de condensation de l'anion. Nous avons préparé pour les deux cations :

— une forme de tétramétaphosphate : $M^{(III)}(PO_3)_3$ (A);

— quatre formes de polyphosphate : $M^{(III)}(PO_3)_3$ (B), (C), (D), (E).

Les composés qui étaient connus jusqu'ici et caractérisés comme tels sont le tétramétaphosphate d'aluminium [2], [3], [4] et le polyphosphate de fer C [2], [5].

A l'exception des variétés E, tous les phosphates précédents peuvent prendre naissance par décomposition thermique des ortho- ou triphosphates de rapport P_2O_5/M_2O_3 égal à 3. Sans entrer dans le détail de ces réactions [7], rappelons que $Al(PO_3)_3$ (A) et (B) se forment à partir de $Al(H_2PO_4)_3$ et du triphosphate $H_2AlP_3O_{10}.2H_2O$ [6]. Ajoutons que :

1° $Al(PO_3)_3$ (D) se prépare par décomposition thermique d'un triphosphate double $(NH_4)_2AlP_3O_{10}.H_2O$ obtenu par échange ionique entre le triphosphate acide $H_2AlP_3O_{10}.2H_2O$ et l'ammoniaque;

2° $Fe(PO_3)_3$ (D) se forme par décomposition thermique du triphosphate $H_2FeP_3O_{10}.2H_2O$ isomorphe de $H_2AlP_3O_{10}.2H_2O$.

Une autre méthode générale de préparation des composés $M^{(III)}(PO_3)_3$ consiste à les faire cristalliser en portant à 300-500° des solutions de l'oxyde ou du chlorure du métal dans l'acide phosphorique en excès ($3,5 \leq P_2O_5/M_2O_3 \leq 20$). Cette méthode a été utilisée par différents auteurs pour préparer $Al(PO_3)_3$ (A) et $Fe(PO_3)_3$ (C) [(2) à (6)]. Mais nous avons observé fréquemment que les autres formes de $M^{(III)}(PO_3)_3$, sauf (D), cristallisent aussi. En faisant varier les conditions opératoires on peut favoriser la cristallisation d'une forme particulière. Les expériences ne sont en général reproductibles que si l'on ensemence auparavant la solution; seule cette méthode d'ensemencement nous a permis de préparer $Fe(PO_3)_3$ (A), (B) et $Al(PO_3)_3$ (C) et (E) : les germes ajoutés aux solutions sont alors les phosphates correspondants de l'autre cation qui s'obtiennent plus facilement (7).

Les tétramétaphosphates (A) cristallisent dans le système cubique. Les longueurs des côtés a de la maille sont :

$$Al(PO_3)_3\ (A) : \quad a = 13,730 \pm 0,005\ Å; \qquad Fe(PO_3)_3 : \quad a = 14,013 + 0,007\ Å.$$

Les densités d calculées pour 16 groupements $M^{(III)}(PO_3)_3$ par maille sont respectivement égales à 2,708 et 2,826 g/cm³. Pour $Al(PO_3)_3$ (A), Hendricks et Wyckoff (3) avaient donné les valeurs de a et de d suivantes :

$$a = 13,6_6\ Å \quad \text{et} \quad d\,(\text{mesurée}) = 2,71\ \text{g/cm}^3.$$

Les polyphosphates B cristallisent en plaquettes losangiques avec des angles voisins de 60 et 120°.

Les polyphosphates E d'aluminium et de fer se présentent en prismes hexagonaux respectivement uniaxes positifs et uniaxes (?) négatifs. Les diagrammes de poudre de $Al(PO_3)_3$ (E) correspondent à un réseau hexagonal avec

$$a = 10,940 \pm 0,008\ Å, \qquad c = 9,192 \pm 0,008\ Å, \qquad \frac{c}{a} = 0,8402 \pm 0,0005.$$

La densité calculée pour six groupements $Al(PO_3)_3$ par maille est 2,759 g/cm³, valeur un peu supérieure à celle de la densité mesurée par la méthode hydrostatique : 2,71 g/cm³.

Le diagramme X de poudre de $Fe(PO_3)_3$ (E) est voisin de celui de $Al(PO_3)_3$ (E), mais présente des raies plus nombreuses : la symétrie du réseau est différente et probablement d'un degré inférieur. Les diagrammes des cristaux mixtes (Al, Fe) $(PO_3)_3$ (E) montrent que lorsque $f = Fe/(Fe + Al) \leq 0,60$, le réseau conserve la symétrie hexagonale tandis que le rapport c/a augmente avec f. Lorsque f augmente au-delà de 0,60, des raies nouvelles apparaissent. Bien que nous n'ayons pas déterminé si le passage de la structure hexagonale (Al) à la structure pseudo-hexagonale (Fe) est progressif ou comporte des discontinuités, il est certain que ces structures sont très voisines.

Par chauffage à 900-1000°, les polyphosphates d'aluminium se transforment en tétramétaphosphate, le polyphosphate D donnant intermé-

diairement le polyphosphate B. Au contraire, le tétramétaphosphate de fer et les polyphosphates $Fe(PO_3)_3$ (B), (D), (E) se transforment en polyphosphate C. Les composés nouveaux $Al(PO_3)_3$ (B), (C), (D), (E) et $Fe(PO_3)_3$ (A), (B), (D), (E) que nous avons préparés sont donc des variétés métastables. Il est intéressant de noter que le tétramétaphosphate de fer manifeste à la fois une plus faible stabilité thermique et une plus faible résistance aux agents chimiques (Na OH, H_2SO_4) que son isomère $Fe(PO_3)_3$ (C) et que le tétramétaphosphate d'aluminium. Il est probable que la taille relativement grande du cation Fe^{3+} provoque dans la structure du tétramétaphosphate des tensions qui en diminuent la stabilité. Cette influence des dimensions du cation paraît confirmée par le fait que le tétramétaphosphate n'est pas connu avec les cations Cr^{3+} et Bi^{3+} ([5]) dont les rayons sont respectivement à peu près égal et supérieur à celui de Fe^{3+}.

Nous donnons ci-dessous, en angströms, les premières distances réticulaires des nouveaux polyphosphates.

$Al(PO_3)_3$ (B) : 7,53 mf; 7,00 mf; 5,88 mF; 5,48 FFF; 5,46 F; 5,13 F; 4,418 F; 4,240 f; 4,063 m; 3,957 f; 3,821 m; 3,768 mF; 3,691 mf; 3,657 m; 3,503 mF.

$Fe(PO_3)_3$ (B) : 7,67 mF; 7,12 F; 6,02 mF; 5,60 FFF; 5,56 FF; 5,29 F; 4,543 mF; 4,126 m; 4,030 m; 3,901 F; 3,841 F; 3,769 mF; 3,569 mF; 3,467 m.

$Al(PO_3)_3$ (C) : 5,34 m; 5,15 mF; 4,56 m; 3,803 FFF; 3,694 F; 3,604 F; 3,450 fff; 3,430 fff; 3,346 FFF; 3,194 mF; 3,116 m; 3,010 F; 2,978 f; 2,952 ff.

$Al(PO_3)_3$ (D) : 7,72 fff; 6,21 mF; 5,46 FFF; 5,12 mF; 5,03 fff; 4,94 mF; 4,54 mF; 4,29 f; 4,24 f; 3,87 m; 3,67 mF; 3,57 F; 3,25 f; 3,18 mf; 3,14 fff; 3,10 fff; 3,06 mf.

$Fe(PO_3)_3$ (D) : 8,07 ff; 7,86 f; 6,23 mF; 6,00 mf; 5,53 FFF; 5,29 mf; 5,18 ff; 5,08 ff; 4,68 mf; 4,56 ff; 4,38 f; 3,93 F; 3,86 fff; 3,73 fff; 3,67 FF; 3,32 ff; 3,27 mf.

$Al(PO_3)_3$ (E) : 9,50 f (10.0); 5,47 F (11.0); 4,735 mF (20.0); 4,698 mf (11.1); 4,594 FF (00.2); 4,136 f (10.2); 3,580 m (21.0); 3,518 FF (11.2); 3,337 FFF (21.1); 3,299 mF (20.2).

$Fe(PO_3)_3$ (E) : 9,6 ff; 5,54 FFF; 4,83 fff; 4,788 mF; 4,737 FF; 4,27 ff; 3,644 FF; 3,617 mf; 3,599 FF; 3,550 FF; 3,407 FF; 3,390 mF; 3,377 m; 3,351 mF; 3,344 mF; 3,316 ff.

(1) P. Rémy et F. d'Yvoire, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2213.
(2) P. Hautefeuille et J. Margottet, *Comptes rendus*, 106, 1888, p. 135.
(3) S. B. Hendricks et R. W. G. Wyckoff, *Amer. J. Sc.*, [5], 13, 1927, p. 491-496.
(4) L. Pauling et J. Sherman, *Z. Krist.*, 96, 1937, p. 481-487.
(5) E. Thilo et I. Grunze, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 290, 1957, p. 223-237.
(6) A. Boulié et F. d'Yvoire, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 531.
(7) Les détails de ces expériences seront décrits dans un Mémoire.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de l'hydroxyhydroquinone avec les amines primaires.* Note (*) de MM. **Robert Lantz** et **Élie Michel**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action à la température ordinaire, en milieu aqueux, d'une amine primaire sur le trihydroxy-1.2.4 benzène conduit à la substitution de l'hydroxyle en position 1 par le reste de l'amine et donne ainsi naissance à un dihydroxy-2.4 aminobenzène substitué sur l'azote. Cette réaction a été réalisée avec succès avec toutes les amines primaires essayées qui appartenaient aux séries aliphatique, aromatique, cycloaliphatique. Comme elle se produit également avec l'ammoniaque (1), on peut la considérer comme générale.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que le trihydroxy-1.2.4 benzène (hydroxyhydroquinone) réagissait rapidement à froid, en milieu aqueux, avec l'ammoniaque, en donnant naissance au dihydroxy-2.4 aminobenzène (amino-4 résorcine). Il nous a semblé intéressant d'essayer d'effectuer des réactions analogues en remplaçant l'ammoniaque par des amines primaires.

L'opération avec l'aniline a été réalisée avec une solution contenant 18,5 g de cette base, 12,5 g de trihydroxy-1.2.4 benzène et une quantité d'eau suffisante pour obtenir un volume de 500 ml. En conservant cette solution à l'abri de l'air on constate la formation d'un trouble, puis de cristaux. Au bout de 6 jours on filtre ceux-ci, on les lave à l'eau et on les essore sur du papier filtre. On les dissout dans du benzène, on distille ce solvant sous pression réduite d'azote et l'on cristallise le résidu dans l'heptane puis dans l'hexane. On obtient ainsi des feuillets incolores fondant à 85,5-86°, solubles dans l'alcool, l'éther, dans une solution aqueuse diluée de carbonate de sodium, mais peu solubles dans l'eau. Leur formule résultant de leur analyse élémentaire est $C_{12}H_{11}NO_2$, soit $C_6H_3(OH)_2.NH.C_6H_5$.

Calculé %, C 71,6; H 5,40; N 6,96; trouvé %, C 72,0 et 71,8; H 5,20 et 5,40; N 7,03 et 6,94.

Ils sont constitués par une base dont on forme facilement des sels. Ainsi en dissolvant 1 g du produit brut de la réaction dans un mélange bouillant de 1 ml d'acide chlorhydrique et 3 ml d'eau puis en refroidissant, on obtient des cristaux de chlorhydrate. Après plusieurs cristallisations dans un mélange acide identique au précédent, ils se présentent sous forme de feuillets hexagonaux légèrement colorés en vert; leur analyse effectuée après les avoir séchés à 100° dans le vide montre qu'ils correspondent à la formule $C_{12}H_{11}NO_2$, HCl.

Cl %, calculé, 14,92; trouvé, 15,22 et 15,48.

En les traitant, pendant 30 mn à 140°, par un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium (15 ml du premier et 3 g du second pour 2,38 g de chlorhydrate), puis en diluant avec de l'eau on obtient

une solution dans laquelle il se forme lentement un précipité qu'on sépare et recristallise dans l'alcool. Les cristaux obtenus qui fondent à 123°,5 sont constitués par le dérivé triacétylé $C_{18}H_{17}NO_4$.

Calculé %, C 66,05; H 5,24; N 4,3; trouvé %, C 65,92; H 5,12; N 4,05.

Ces résultats prouvent que la base étudiée résulte du remplacement d'un groupe hydroxyle du trihydroxy-1.2.4 benzène par un groupe anilino. Par analogie avec la réaction effectuée avec l'ammoniaque il y avait lieu de supposer que le groupe substitué était celui en position 1 et que, par conséquent, la base serait la dihydroxy-2.4 diphénylamine, dérivé phénylé à l'azote de l'amino-4 résorcine, corps non encore décrit dont la constitution est représentée par la formule (I). Nous démontrerons ultérieurement qu'il en est bien ainsi. Le dérivé triacétylé répond donc à la formule (II).

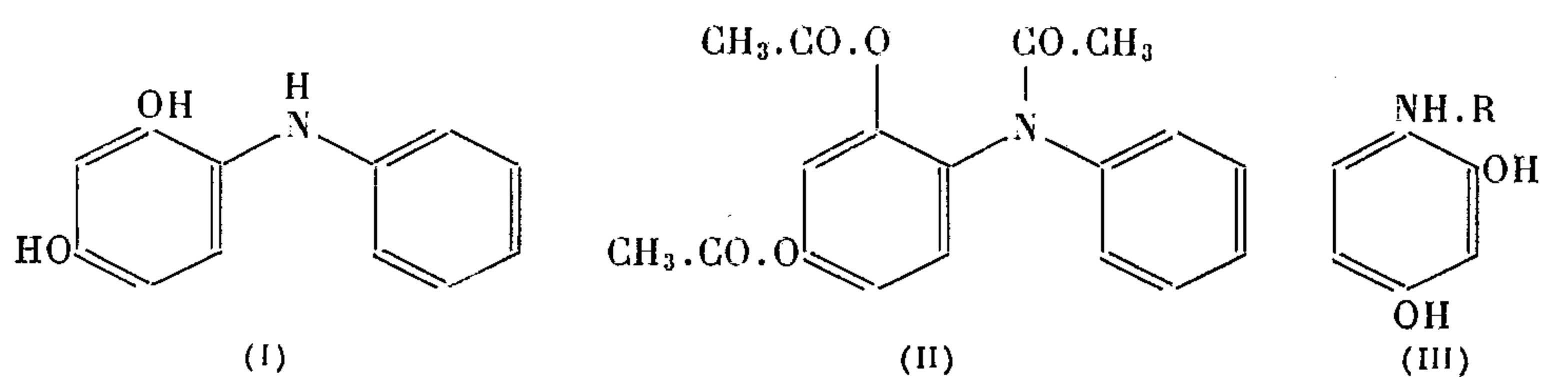
En remplaçant l'aniline par d'autres amines aromatiques on obtient les dérivés substitués du corps précédent. Il y a alors généralement avantage à ajouter de l'alcool dans le milieu réactionnel. Avec l'ortho-, la méta-, la para-toluidine, l'ortho- et la para-anisidine, nous avons ainsi obtenu les chlorhydrates des dihydroxy-2.4 méthyldiphénylamines dans lesquelles le méthyl se trouve en position 2′ ou 3′ ou 4′ et ceux des dihydroxy-2.4 méthoxydiphénylamine dans lesquelles le méthoxy se trouve en 2′ ou 4′. En les traitant par de l'anhydride acétique dans de la pyridine bouillante on forme les dérivés triacétylés des bases correspondantes qui fondent respectivement à 150-151°, 85°, 109-110°, 127-128° et 130-131°.

La réaction a également été effectuée avec des amines primaires non aromatiques. On obtient le chlorhydrate du produit final en acidulant le milieu réactionnel avec de l'acide chlorhydrique, en évaporant à sec, puis en recristallisant le résidu de l'évaporation dans de l'acide chlorhydrique à 22° Bé, utilisé seul ou dilué de son volume d'eau. Les méthylamine, *n*-pentylamine, cyclohexylamine donnent ainsi, respectivement, les chlorhydrates de dihydroxy-2.4 méthylaminobenzène, de dihydroxy-2.4 *n*-pentylaminobenzène, de dihydroxy-2.4 cyclohexylaminobenzène qui ont été analysés. Le dérivé triacétylé correspondant au dernier fond à 117-117°,5; on le prépare en traitant le chlorhydrate par un mélange bouillant d'anhydride acétique et d'acétate de sodium.

Il résulte de ce qui précède que l'hydroxyle en position 1 du trihydroxy-1.2.4 benzène est très facilement remplacé par un groupe amino, sous l'action non seulement de l'ammoniaque mais aussi des amines primaires. Avec celles-ci on obtient des dihydroxy-2.4 aminobenzènes substitués dans leur groupe amino (amino-4 résorcines substituées) de formule (III), corps appartenant à une série dont il semble qu'aucun terme ne soit connu.

Il serait intéressant d'examiner si le remplacement de l'amine par certains autres corps possédant également un atome d'hydrogène labile

mais lié à un atome autre qu'un azote, par exemple à une carbone ou un soufre, donnerait lieu à une réaction analogue.



(*) Séance du 7 novembre 1960.

(¹) R. LANTZ, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2045.

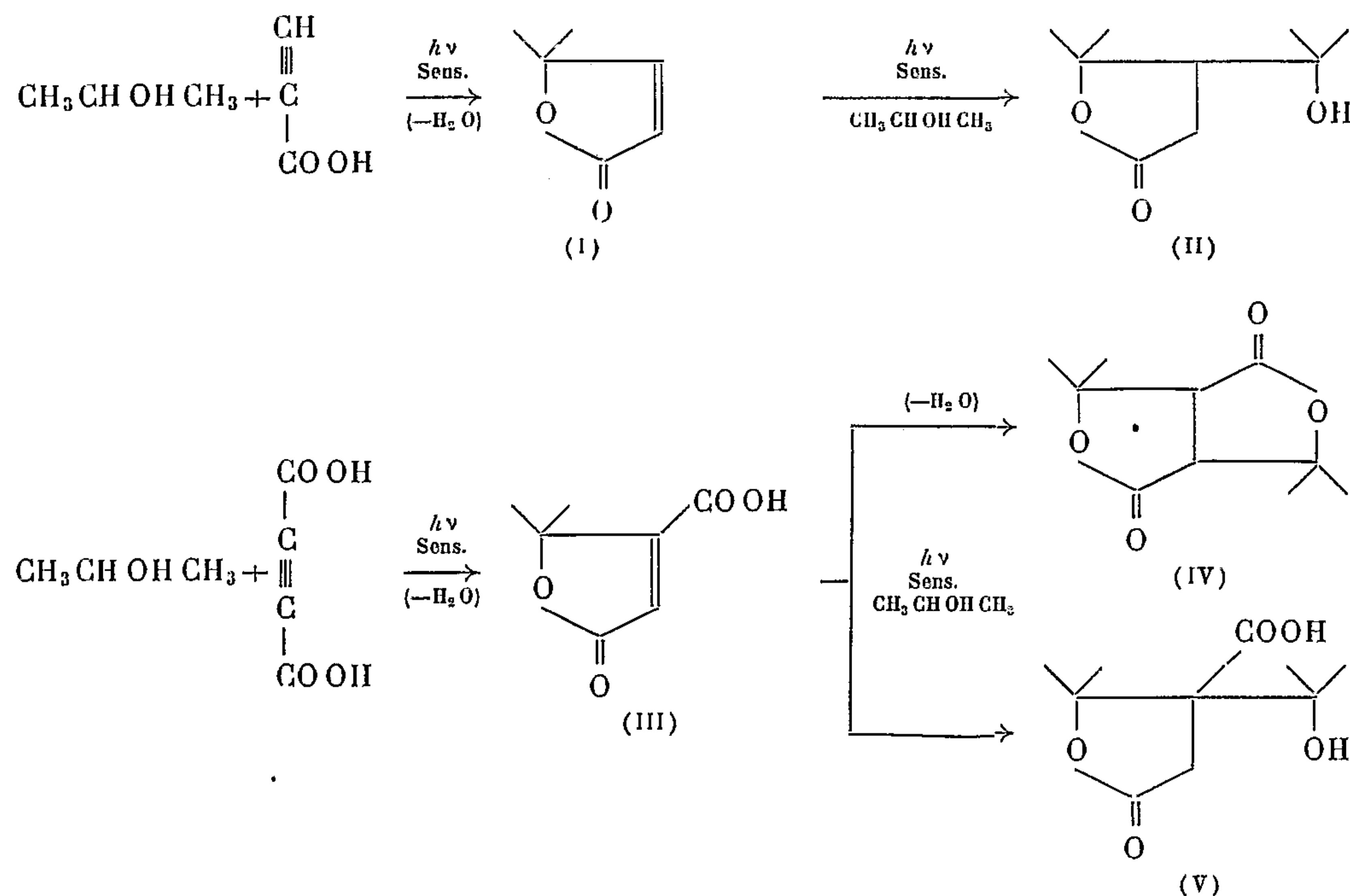
(*Laboratoires*, 13, *rue Gabriel Péri, La Courneuve, Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition photochimique des alcools aux acides α, β-acétyléniques.* Note (*) de MM. **Michel Pfau**, **Raymond Dulou** et **Michel Vilkas** présentée par M. Paul Pascal.

Les réactions d'addition photochimiques sensibilisées de l'isopropanol aux acides propiolique et acétylène dicarboxylique sont décrites.

Dans le cadre d'une étude relative à l'addition photochimique des alcools aux acides α, β-insaturés nous avons fait réagir lors d'un précédent travail ([1]) des acides éthyléniques. Dans cette Note nous décrivons les résultats obtenus avec des acides acétyléniques.

Les triples liaisons activées par un carboxyle peuvent fixer deux molécules d'alcool.



En irradiant une solution d'acide propiolique dans l'isopropanol en présence de benzophénone pendant un temps relativement court, nous obtenons la méthyl-4 pentène-2 olide-(4.1) (I) avec un rendement de 36 %; la lactone (II) n'est formée qu'en faible quantité.

Dans le cas de l'acide acétylène dicarboxylique il se présente deux possibilités de fixation de la seconde molécule d'alcool sur le premier produit d'addition (III) qui est activé par deux carboxyles.

Huang ([2]), ([3]) a étudié l'addition radicalaire initiée par un peroxyde, des aldéhydes aux substances éthyléniques activées par différents groupes. Il a montré ([3]) qu'un groupe —COOH a sensiblement la même efficacité

qu'un groupe —COOR pour stabiliser un radical libre formé en α, c'est-à-dire résultant de l'addition sur la double liaison en β de ce groupe.

Si l'on applique les résultats de Huang à l'addition photochimique des alcools au composé (III) on devrait obtenir des rendements équivalents de (IV) et (V). Cependant on peut s'attendre à une attaque prédominante sur le carbone le moins encombré, en α du C=O lactonique, qui de plus donne un radical libre trisubstitué, donc plus stable que l'autre radical possible [Haszeldine ([4])].

On obtient effectivement après une longue irradiation un mélange des diastéréoisomères de la dilactone (IV) avec un rendement double (26,5 %) de celui de l'acide β-(hydroxy-1 méthyl-1 éthyl)-térébique (V) (13,5 %).

Le premier produit d'addition, l'acide térébilénique (III) n'est pas isolé. Il se forme en plus une substance acide non identifiée.

Récemment Wiley ([5]) a effectué l'addition d'aldéhydes au diester éthylique de l'acide acétylène dicarboxylique sous l'action des rayons γ (^{60}Co); il a obtenu uniquement un produit symétrique analogue à (IV).

A notre connaissance les composés (IV) et (V) n'avaient pas été préparés antérieurement.

L'appareillage est identique à celui que nous avons utilisé pour l'irradiation des acides éthyléniques ([1]).

Méthyl-4 pentène-2 olide-(4.1) (I). — Une solution de 12,1 g d'acide propiolique et 4 g de benzophénone dans 400 ml d'isopropanol est irradiée pendant 24 h à l'ébullition. Après évaporation du solvant, le résidu repris à l'éther est extrait au carbonate de sodium. Par distillation de la couche éthérée on recueille une première fraction de 6,7 g de (I) ([6]), $É_{0,5}$ 30-31°, n_D^{21} 1,4423, d_4^{20} 1,022; $C_6H_8O_2$, M : 112,12, calculé %, C 64,27; H 7,19; trouvé %, C 64,45; H 7,41; M par l'indice de saponification : 110,5. Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : $\nu_{C=O}$ 1745 et 1779 cm^{-1} (épaulement), $\nu_{C=C\ conj.}$ 1603 cm^{-1}, $\nu_{gem\text{-}diméthyl}$ 1368 et 1385 cm^{-1}.

On isole en petite quantité une deuxième fraction solide, vraisemblablement la lactone (II).

Une troisième fraction de 4,5 g, $É_{0,02}$ 93-95° n'est pas identifiée.

Dilactone (IV) *et acide* β-(*hydroxy-*1 *méthyl-*1 *éthyl*)*-térébique* (V). — 17 g d'acide acétylène dicarboxylique, 4 g de benzophénone et 400 ml d'isopropanol sont irradiés 60 h à 35°. Le solvant est évaporé et le résidu repris à l'éther et filtré fournit une première fraction de 3,5 g de la lactone (IV). Le filtrat est extrait au carbonate de sodium et l'on isole par concentration de la partie neutre encore 4,3 g de (IV) qui est recristallisé plusieurs fois dans un mélange benzène-éther de pétrole (60-70°), F 120-124°, $C_{10}H_{14}O_4$, M : 198,21, calculé %, C 60,59; H 7,12; trouvé %, C 60,61; H 6,95; M par l'indice de saponification : 200. Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : $\nu_{C=O}$ 1755 cm^{-1}; $\nu_{gem\text{-}diméthyl}$ 1377 et 1391 cm^{-1}.

La couche aqueuse est acidifiée par H_2SO_4, extraite à l'éther et évaporée. Le résidu visqueux est additionné de benzène et la solution chauffée à l'ébullition. A froid on recueille 4 g de l'acide (V) qui est recristallisé dans l'eau, F 154-155°, $C_{10}H_{16}O_5$, M : 216,23, calculé %, C 55,54; H 7,46; trouvé %, C 55,62; H 7,50; M par l'acidité : 218; M par l'indice de saponification : 223. Spectre infrarouge (nujol) : $\nu_{C=O}$ 1760 cm^{-1} (γ-lactone); 1725 cm^{-1} (carboxyle); ν_{OH} 3 440 cm^{-1}.

Après évaporation de la solution benzénique la masse visqueuse est estérifiée au diazométhane et distillée. La fraction $É_{0,06}$ 78-79°,5 fournit après saponification 2,1 g d'un acide non identifié (F 215-217°).

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) R. Dulou, M. Vilkas et M. Pfau, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 429.
(2) R. L. Huang, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1749.
(3) R. L. Huang, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1342.
(4) R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3565.
(5) R. Wiley et J. R. Harrell, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 903.
(6) R. Fittig, *Ann. Chem.*, 208, 1881, p. 48.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action catalytique de l'anhydride molybdique dans la préparation de quelques cétals.* Note de M. **Pierre Mastagli**, Mlles **Paulette Lambert** et **Christiane Hirigoyen**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs montrent la possibilité d'employer l'anhydride molybdique comme catalyseur de déshydratation dans la préparation des cétals.

L'un de nous a déjà signalé l'action déshydratante de l'anhydride molybdique sur les alcools [1]. Nous avons pensé qu'il pourrait aussi être utilisé comme agent de déshydratation entre une cétone et un alcool pour former des cétals. Une première réaction entre l'heptanal et le propane-diol-1.2 nous a, en effet, permis d'obtenir l'acétal attendu avec 70 % du rendement théorique. Encouragés par ces résultats, nous avons tenté d'obtenir, par une méthode semblable, des cétals.

Nous nous sommes attachés à faire la réaction entre une cétone et un diol, afin d'obtenir des dioxanes et des dioxolanes. Ces corps sont relativement peu travaillés et la plupart des auteurs ne mentionnent pas leurs rendements. Ils emploient pour faire cette réaction, les acides chlorhydrique [2], sulfurique [3] ou toluène sulfonique [4] plus récemment, les échangeurs d'ions [5].

Il nous a semblé intéressant d'étudier comparativement le comportement de la méthylhexylcétone, de la cyclopentanone et de la cyclohexanone.

Leur réactivité pour un même diol semble bien différente comme l'indique le tableau ci-dessous. Par contre, quel que soit le diol employé, le rendement en cétal ira toujours en décroissant de la cyclohexanone à la cyclopentanone, à la méthylhexylcétone.

Mode opératoire. — 2/10e de molécule de cétone et 2/10e de molécule de diol sont chauffés à reflux pendant 3 h avec 10 % du poids total d'oxyde de molybdène.

La réaction terminée, l'oxyde de molybdène est filtré, le produit repris au benzène et lavé plusieurs fois à l'eau pour éliminer le diol qui n'a pas réagi, puis séché sur sulfate de sodium. On sépare ainsi plus facilement à la distillation le cétal, dont le point d'ébullition est généralement assez proche du diol utilisé. Les cétals retiennent très facilement l'eau; le benzène a donc l'avantage d'éliminer par azéotropie les traces d'humidité que le sulfate de sodium n'aurait pas retenues.

Dosages. — Les cétals ont été dosés par le chlorhydrate d'hydroxylamine en laissant en contact au moins 48 h à température ambiante afin que l'hydrolyse soit complète.

	Méthylhexylcétone.	Cyclopentanone.	Cyclohexanone.
Éthylèneglycol	Méthylhexyl-2.2 dioxolane-1.3 É 198-200° n_D^{20} 1,429 Rdt 7,5 % P.M., calc. 172; tr. 172	Tétraméthylène-2 dioxolane-1.3 É 150-155° n_D^{21} 1,4495 Rdt 18 % P.M., calc. 128; tr. 128	Pentaméthylène-2 dioxolane-1.3 É 176-180° n_D^{28} 1,455 Rdt 43 % P.M., calc. 142; tr. 146
Propanediol-1.2......	Méthylhexyl-2.2 méthyl-4 dioxolane-1.3 É 207° n_D^{19} 1,4265 Rdt 19 % P.M., calc. 186; tr. 192	Tétraméthylène-2 méthyl-4 dioxolane-1.3 É 157-162° n_D^{21} 1,4445 Rdt 25 % P.M., calc. 142; tr. 137	Pentaméthylène-2 méthyl-4 dioxolane-1.3 É 182-186° $n_D^{26.5}$ 1,450 Rdt 55 % P.M., calc. 156; tr. 166
Butanediol-1.3.......	Rdt *nul*	Tétraméthylène-2 méthyl-4 dioxane-1.3 É 185-187° n_D^{21} 1,460 Rdt 10 % P.M., calc. 156; tr. 166	Pentaméthylène-2 méthyl-4 dioxane-1.3 É 204-208° n_D^{28} 1,460 Rdt 20,5 % P.M., calc. 170; tr. 174
Butanediol-2.3.......	Méthylhexyl-2.2 diméthyl-4.5 dioxolane-1.3 É 215-218° n_D^{17} 1,431 Rdt 14 % P.M., calc. 200; tr. 197	Tétraméthylène-2 diméthyl-4.5 dioxolane-1.3 É 175-178° n_D^{17} 1,445 Rdt 18 % P.M., calc. 156; tr. 165	Pentaméthylène-2 diméthyl-4.5 dioxolane-1.3 É 194-195° n_D^{17} 1,455 Rdt 46 % P.M., calc. 170; tr. 175
Méthyl-2 propyl-2 propanediol-1.3[1]......	Méthylhexyl-2.2 méthyl propyl-5.5 dioxane-1.3 $É_{23}$ 152-155° n_D^{17} 1,448 Rdt 10 % P.M., calc. 242; tr. 243	Tétraméthylène-2 méthyl propyl-5.5 dioxane-1.3 $É_{14}$ 120-121° n_D^{21} 1,455 Rdt 23,5 % P.M., calc. 198; tr. 221	Pentaméthylène-2 méthyl propyl-5.5 dioxane-1.3 $É_{16}$ 134-137° n_D^{21} 1,465 Rdt 48 % P.M., calc. 212; tr. 237

En général dans la littérature, les rares auteurs qui ont travaillé ces corps n'indiquent pas leurs rendements ou les accusent assez médiocres. Très souvent, ils passent par l'intermédiaire de l'orthoformiate d'éthyle mis à réagir avec une cétone pour former le cétal éthylique attendu. Cette dernière méthode est limitée à la préparation des cétals éthyliques.

Nous-mêmes, en mettant à réagir en autoclave à même température que dans les expériences précédentes de la cyclohexanone et du propanediol-1.2 en présence d'acide chlorydrique sec n'avons pas obtenu le pentaméthylène-2 méthyl-4 dioxolane-1.3 avec des rendements supérieurs à ceux que fournit l'oxyde de molybdène utilisé comme catalyseur.

Nous dirons donc, en conclusion, que l'oxyde de molybdène MoO_3 est un catalyseur valable dans la préparation des cétals et plus pratique que l'acide chlorhydrique gazeux.

Si l'on considère la structure de la cétone mise en jeu, c'est la cyclohexanone qui tient la première place au point de vue réactivité, tandis que la cétone linéaire se montre assez peu réactive.

On notera de plus qu'avec les diols, ce n'est pas la classe des fonctions alcools qui joue (peu importe qu'ils soient primaires ou secondaires), c'est leur position dans la chaîne. La formation de dioxolanes est, en effet, plus facile que celle des dioxanes.

(1) MASTAGLI et DE FOURNAS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3336.

(2) BERGMANN, FISCHER, ZINKIN et PINCHAS, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 71, 1952, p. 161.

(3) GLUZMAN et KLYUNNIK, *Zhur. obsch. Khim.*, 25, 1955, p. 2118; *Chem. abstr.*, 12, 1956, p. 8476.

(4) MAC KENZIE et STOCKER, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 1695.

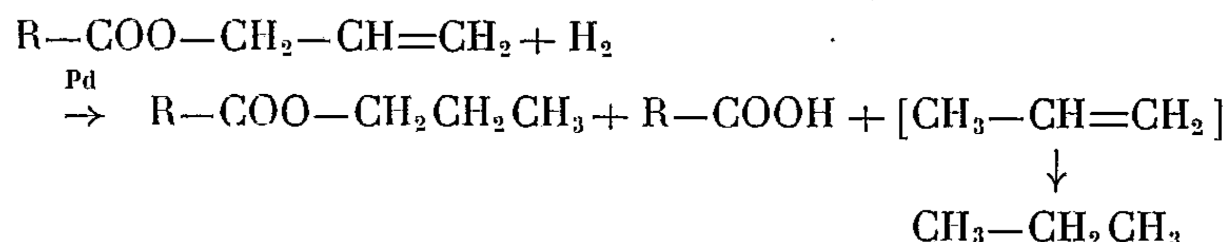
(5) MELVIN, ASTLE, ZALOWSKY et LAFYATIS, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1954, p. 787.

(*Institut Catholique*, 12, *rue Cassette*, *Paris*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénolyse allylique.* Note (*) de Mme **Antoinette Giger**, MM. **Marcel Fétizon**, **John Henniker** et **Léon Jacqué**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'hydrogénolyse de certains alcools allyliques ou de leurs esters est d'autant plus prononcée que le pK_a de l'acide correspondant est plus faible.

L'hydrogénolyse catalytique d'esters benzyliques est une réaction bien connue ([1]) quoique son mécanisme demeure assez obscur. Des hydrogénolyses analogues ont été signalées à diverses reprises pour des esters ou alcools allyliques, ainsi que pour certaines lactones éthyléniques.



$$R{-}COO{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pd} R{-}COO{-}CH_2CH_2CH_3 + R{-}COOH + [CH_3{-}CH{=}CH_2] \rightarrow CH_3{-}CH_2CH_3$$

Deux faits essentiels sont à noter :

A. Dans tous les cas observés, *l'hydrogénolyse d'un cyclohexénol* (ou de l'ester d'un tel alcool), *est beaucoup plus rapide quand la liaison* OC *rompue est quasi axiale.*

Par exemple, la santonine (I) (OC quasi équatorial) n'est pas hydrogénolysée ([2]), alors que l'épisantonine (II) (OC quasi axial) l'est très facilement ([3]).

Les mêmes observations ont été faites en série pour la ψ-santonine La lactone (IV) est hydrogénolysée, (III) ne l'est pas.

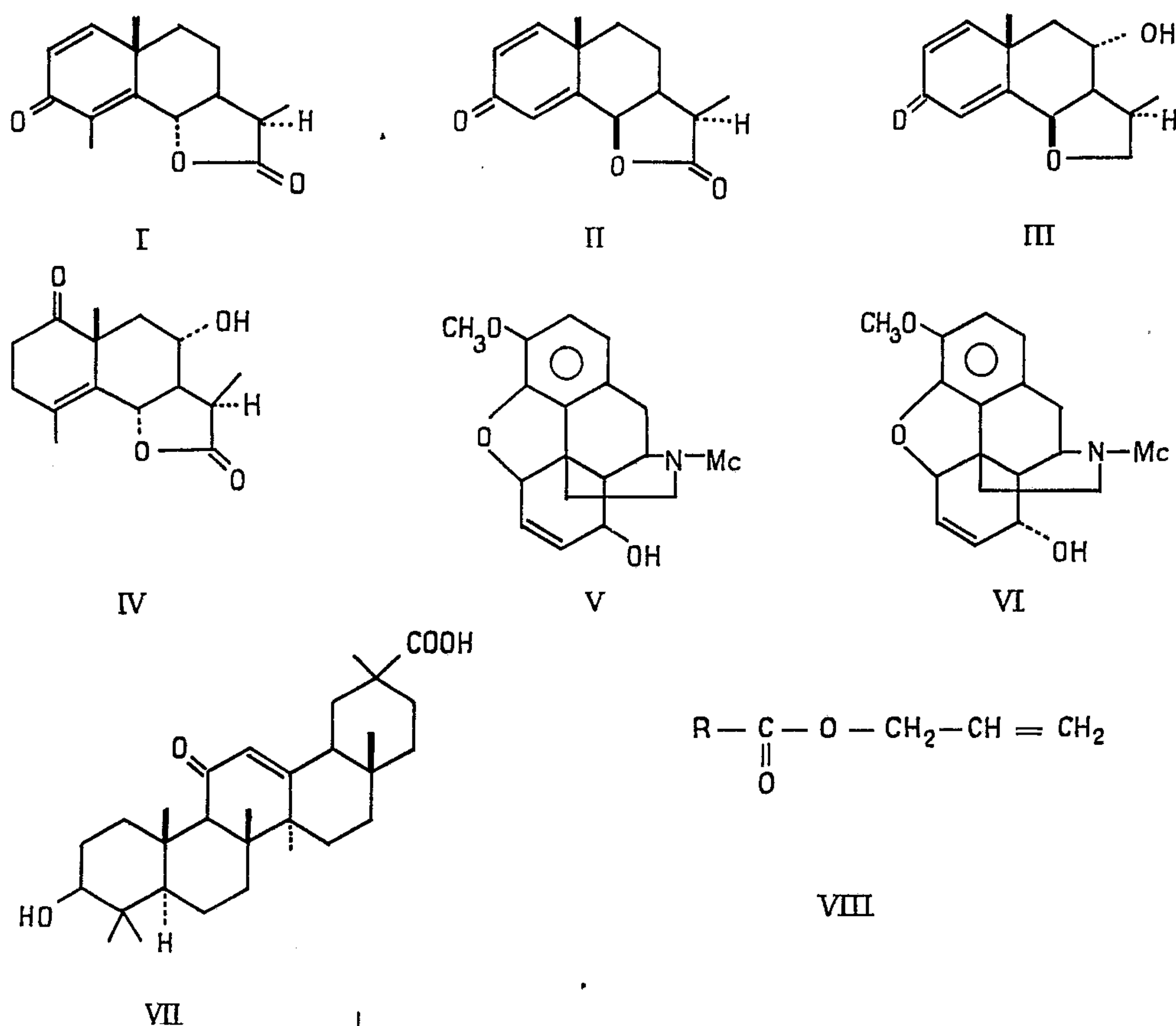
L'hydroxyle en 8 de l'allo-ψ-codéine (V) est éliminé au moins partiellement, lors de l'hydrogénation catalytique ([4]), alors que l'alcool épimère (ψ-codéine) (VI) est stable dans ces conditions.

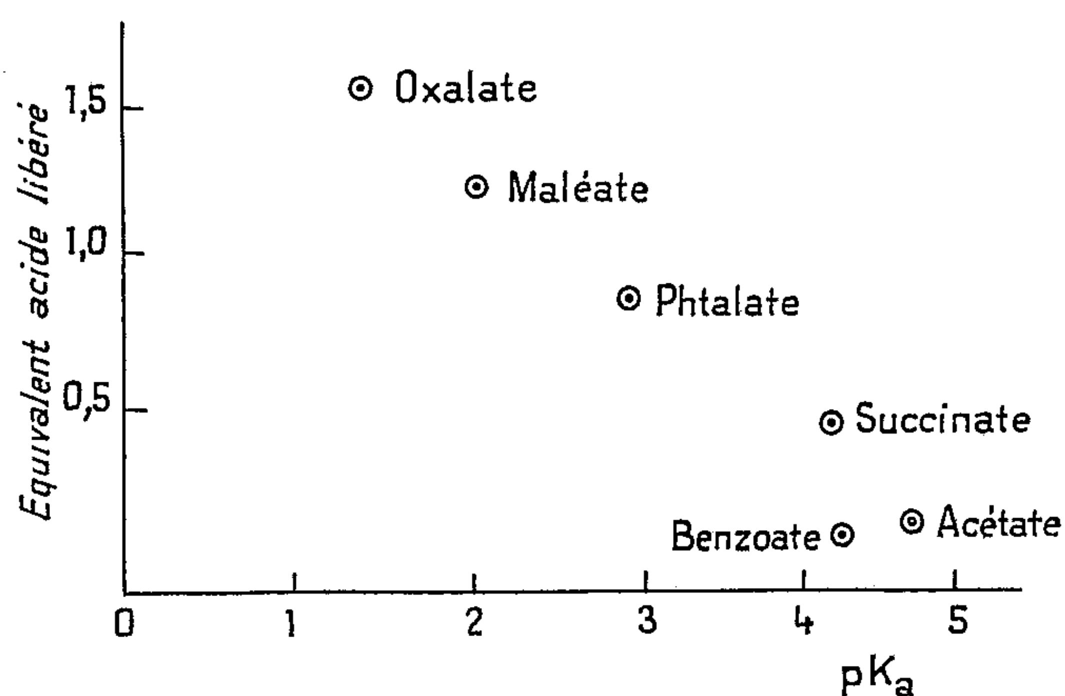
L'hydrogénolyse de l'acide glycyrrhétique (VII) ([5]) ou de 11-céto Δ^{12} triterpènes similaires ([6]), peut s'interpréter de la même façon : la liaison éthylénique Δ^{12} n'est pas affectée, étant stériquement encombrée. L'hydrogène arrive du côté α de la molécule produisant intermédiairement l'alcool 11 β, quasi axial.

B. L'hydrogénation d'un ester allylique, tel que (VIII), *est toujours accompagnée d'hydrogénolyse.*

La consommation d'hydrogène par molécule d'ester est, en effet, un peu supérieure à une molécule. D'autre part, on peut doser l'acide formé : l'excès d'hydrogène correspond très sensiblement à l'hydrogénolyse de l'ester en acide et propène (1 mole H_2) suivie de l'hydrogénation du propène en propane (1 mole H_2). La présence du propane a pu être établie par chromatographie en phase vapeur, en quantité sensiblement équivalente à la proportion théorique. Dans les mêmes conditions, un ester propylique n'est pas affecté. *La quantité d'acide formé, donc le taux d'hydrogénolyse de l'ester* (XII) *est sensiblement proportionnel au* pK_a *de l'acide* R—COOH.

La vitesse d'hydrogénolyse est donc d'autant plus élevée que le pK de l'acide R—COOH est plus petit. Tout se passe en définitive comme si le complexe H_2/catalyseur se comportait comme un réactif nucléophile volumineux.



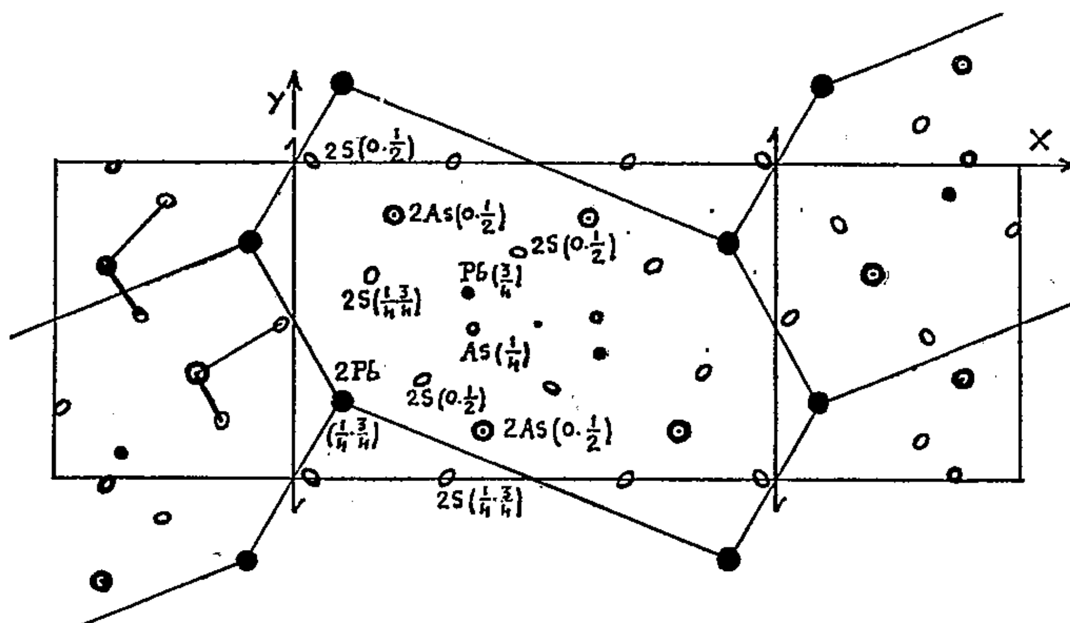


(*) Séance du 17 octobre 1960.
(¹) W. H. Hartung et R. Simonoff, *Org. Reactions*, 7, p. 263.
(²) Cusmano, *Atti R. Acad. Lincei*, (V), 22-I, 1913, p. 508 et 714.
(³) W. G. Dauben, J. S. Paul Schwarz, W. K. Hayes et P. D. Hance, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2232.
(⁴) Lutz et Small, *J. Amer. Soc.*, 56, 1934, p. 2466.
(⁵) Ruzicka, Leuenberger et Schellenberg, *Helv. Chim. Acta*, 20, 1937, p. 1271.
(⁶) D. H. R. Barton et N. J. Holness, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 78.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude structurale des sulfo-arséniures de plomb du gisement de Binn. Structure cristalline de la rathite* III. Note (*) de Mlle **Marie-Thérèse Le Bihan** et Mme **Jacqueline Petiau**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude structurale de la rathite III a permis d'attribuer à ce minéral la formule chimique $Pb_6As_{10}S_{20}$. Aucune liaison Pb—As n'existe dans la structure. Les atomes de plomb ne présentent pas tous le même entourage d'atomes de soufre : pour huit d'entre eux, il est formé, d'une part de six atomes situés aux sommets d'un prisme triangulaire et d'autre part de trois atomes placés dans le plan diamétral de ce prisme. Les quatre autres atomes de plomb sont au centre d'octaèdres presque réguliers. Chaque atome d'arsenic est au sommet d'une pyramide triangulaire comportant un atome de soufre à chacun des trois autres sommets.

Au cours d'une étude des minéraux du gisement de Binn, nous avons reconnu et défini trois types de minéraux qui peuvent, sans inconvénient, être désignés sous le nom de rathite. Nous les avons nommés rathite I, rathite II et rathite III et nous en avons donné les compositions et les paramètres cristallins (1). Nous avons d'autre part décrit la structure de la rathite I. La rathite II est une surstructure de la rathite I et son étude est



Projection de la maille cristalline suivant l'axe $\vec{c}$. L'hexagone d'atomes de plomb et son contenu constituent l'unité centrosymétrique commune à tous les sulfures d'arsenic et de plomb que nous avons étudiés.

en cours. Nous décrivons ici la structure de la rathite III. Les compositions des rathites I et II correspondent à la formule $Pb_7\,As_9\,S_{20}$. Celle de la rathite III est $Pb_6\,As_{10}\,S_{20}$. Cette formule a été établie par l'étude de la structure, les analyses chimiques quantitatives n'ayant pas permis de la fixer définitivement.

Les paramètre de la maille élémentaire ont été mesurés sur les diagrammes de Weissenberg :

a(Å).	b(Å).	c(Å).	β.
$24,52 \pm 0,05$	$7,91 \pm 0,01$	$8,43 \pm 0,01$	$90° \pm 30'$

$\alpha = \gamma = 90°$, $Z = 2$, $d_{calc} = 5,35 \pm 3$ g/ml, $d_{mes} = 5,38 \pm 8$ g/ml.

(Les interprétations des diagrammes de poudre nous ont amenées à corriger légèrement le paramètre a, auquel nous avions dans notre première Note attribué la valeur 24,40 Å.)

L'étude des projections de Patterson suivant $\vec{b}$ et $\vec{c}$ nous a conduites à attribuer au cristal le groupe spatial $P\,2_1$.

L'extinction systématique suivante a été observée pour les taches ($h\,o\,l$) avec l pair :

les réflexions $h\,o\,o$, $h\,o\,4$ et $h\,o\,8$ sont éteintes pour $h = 2\,n + 1$

les réflexions $h\,o\,2$, $h\,o\,6$ et $h\,o\,10$ sont éteintes pour $h = 2\,n$.

Cela résulte du fait que la maille élémentaire comprend deux groupements d'atomes possédant chacun un centre de symétrie et qui se correspondent par l'opération de l'axe binaire hélicoïdal.

Recherche de la structure. — Les intensités ont été mesurées sur des diagrammes de Weissenberg et corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation.

Les douze atomes de plomb ont été localisés par la méthode de Patterson, d'après les projections suivant $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Sur la projection de Patterson suivant $\vec{b}$ aucun pic n'est observable en dehors des niveaux z = 0, 1/4, 1/2, 3/4. Une étude précise de la projection sur le plan xOy a été faite. Une correction statistique de Wilson pour la strate (*hko*) a fourni une échelle absolue approchée pour les facteurs de structure F (*hko*). Le groupe spatial $P\,2_1$ faisait prévoir une projection non centrée, mais l'existence en projection d'un centre de symétrie situé en dehors de l'axe binaire a permis de faire l'étude dans le cas simple où les seules phases à considérer sont 0 et π. Ce centre de symétrie en projection est dû à l'existence des deux groupements atomiques centrosymétriques de la maille. Quatre déterminations de signes alternant avec des projections de Fourier ont permis de localiser les atomes d'arsenic. Les positions des atomes légers ont été précisées par des « séries-différence » de Fourier-Cochran. En soustrayant aux valeurs F_{obs} la contribution calculée des atomes de plomb, nous avons obtenu une « projection-différence » où les pics relatifs à 16 atomes d'arsenic superposés deux à deux le long de $\vec{c}$ se présentent sous une forme circulaire : nous avons pu conclure que ces atomes étaient rigoureusement superposés. Une seconde « projection-différence » a permis de préciser les positions des atomes de soufre. Leur superposition le long de $\vec{c}$ n'est pas rigoureuse. Restent imprécises les positions des quatre atomes d'arsenic approximativement superposés à des atomes de plomb. Un calcul de la densité électronique sur le plan xOy a été effectué et a fourni des précisions sur les coordonnées des atomes de soufre.

Le facteur de reliabilité $R = (\Sigma\,|\,|F_0| - |F_c|\,|)/(\Sigma\,|F_0|)$, calculé pour l'ensemble des facteurs de structure observables est R = 0,23. L'étude de la projection sur le plan xOy a été rendue difficile d'une part par l'absorption très forte résultant de la forme des cristaux, d'autre part parce que les superpositions le long de $\vec{c}$ rendent les facteurs de structure (*hol*) très faibles pour les valeurs impaires de l. Ainsi la méthode optique et le calcul numérique fournissent-ils un nombre très restreint des signes de ces facteurs de structure qui seraient indispensables pour préciser les coordonnées des atomes légers suivant $\vec{c}$. Les atomes de soufre ne sont pas décelables sur cette projection; des considérations d'encombrement permettent de fixer approximativement leur cote z.

Description de la structure. — Nous donnons les paramètres des atomes composant la moitié de l'unité centrosymétrique $Pb_6\,As_{10}\,S_{20}$; on complète cette unité par l'opération d'un centre de symétrie de coordonnées :

$x = 0,250$, $y = 0,750$, $z = 0,125$. La deuxième unité de la maille se déduit de la première par l'opération de l'axe binaire hélicoïdal.

Le tableau I donne les coordonnées des atomes en position x, y, z.

Il n'existe aucune liaison Pb—As puisque la plus courte distance Pb—As est 4 Å. Les atomes de plomb ne présentent pas tous le même entourage d'atomes de soufre. Pour huit d'entre eux, deux à deux superposés le long de $\vec{c}$, il est formé de six atomes situés aux sommets d'un prisme triangulaire et de trois atomes placés dans le plan diamétral de ce prisme. Cinq de ces neuf atomes de soufre sont à des distances du plomb comprises entre 2,95 et 3,12 Å, les quatre autres à une distance voisine de 3,3 Å. Les quatre autres atomes de plomb sont au centre d'octaèdres presques réguliers, les distances Pb—S étant comprises entre 2,8 et 3 Å.

TABLEAU I.

	x.	y.	z.		x.	y.	z.
Pb_1...	0,046 ± 1	0,750 ± 2	0,250	S_1.......	0,019 ± 3	0,005 ± 8	0
Pb_2...	0,046 ± 1	0,750 ± 2	0,750	S_2.......	0,019	0,992	0,500
Pb_3...	0,178 ± 1	0,414 ± 2	0,750	S_3.......	0,068	0,325	0,250
				S_4.......	0,069	0,315	0,750
As_1...	0,099 ± 2	0,163 ± 5	0,00 ± 3	S_5.......	0,136	0,638	0
As_2...	0,099 ± 2	0,163 ± 5	0,50 ± 3	S_6.......	0,138	0,644	0,500
As_3...	0,195 ± 2	0,838 ± 5	0,00 ± 3	S_7.......	0,150	0,990	0,250
As_4...	0,195 ± 2	0,838 ± 5	0,50 ± 3	S_8.......	0,152	0	0,750
As_5...	0,185 ± 2	0,520 ± 5	0,25 ± 3	S_9.......	0,241	0,310	0
				S_{10}......	0,248	0,320	0,500

Chaque atome d'arsenic est au sommet d'une pyramide triangulaire comportant un atome de soufre à chacun des trois autres sommets. Les trois angles S—As—S sont voisins de 110°. Pour un atome de soufre la distance As—S est comprise entre 2,1 et 2,3 Å, pour les deux autres elle est comprise entre 2,5 et 2,6 Å. Deux autres atomes de soufre sont à des distances de l'arsenic voisines de 2,9 Å.

La distance la plus courte entre deux atomes de plomb est 4,21 Å. Entre deux atomes d'arsenic elle est de 3,4 Å. De même il n'y a pas de liaisons entre atomes de soufre, ils sont distants de 3,5 Å au minimum.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) M. TH. LE BIHAN, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 719.

(*Laboratoire de Minéralogie, Cristallographie, Sorbonne.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure des phases mésomorphes du stéarate de calcium anhydre.* Note (*) de MM. **Pierre Spegt** et **Antoine Skoulios**, présentée par M. Jean Wyart.

On a examiné, par la diffraction des rayons X, quelques échantillons de stéarate de calcium portés à températures élevées. On a confirmé l'existence de deux phases mésomorphes, l'une lamellaire, l'autre hexagonale et l'on a déterminé leur structure.

On sait que la plupart des savons métalliques fondent par étapes à travers toute une série de phases mésomorphes distinctes ([1]), ([2]). Une étude systématique de ces phases au moyen de la diffraction des rayon X, effectuée dans le cas des savons de sodium ([3]), ([4]), a montré que l'une des caractéristiques essentielles de leur structure est la configuration chaotique des chaînes paraffiniques du savon et l'aptitude des groupements salins à s'engager dans des éléments de structure localement « cristallins ». On peut donc s'attendre à ce que l'ion métallique, en déterminant l'organisation des groupements salins, soit susceptible de conditionner la structure d'ensemble des phases mésomorphes. Pour vérifier cette hypothèse, nous nous sommes proposés d'examiner la structure des phases mésomorphes du stéarate de calcium $[CH_3-(CH_2)_{16}-COO]_2\,Ca$.

Des expériences d'analyse thermique entreprises sur ce savon ([5]) ont permis de mettre en évidence deux phases mésomorphes, stables respectivement entre 123 et 195°C et entre 195 et 350°C (350°C étant la température de fusion avec décomposition du savon). La structure de ces phases, malgré une étude par la diffraction des rayons X d'échantillons trempés ([5]), n'a toutefois pas encore été établie.

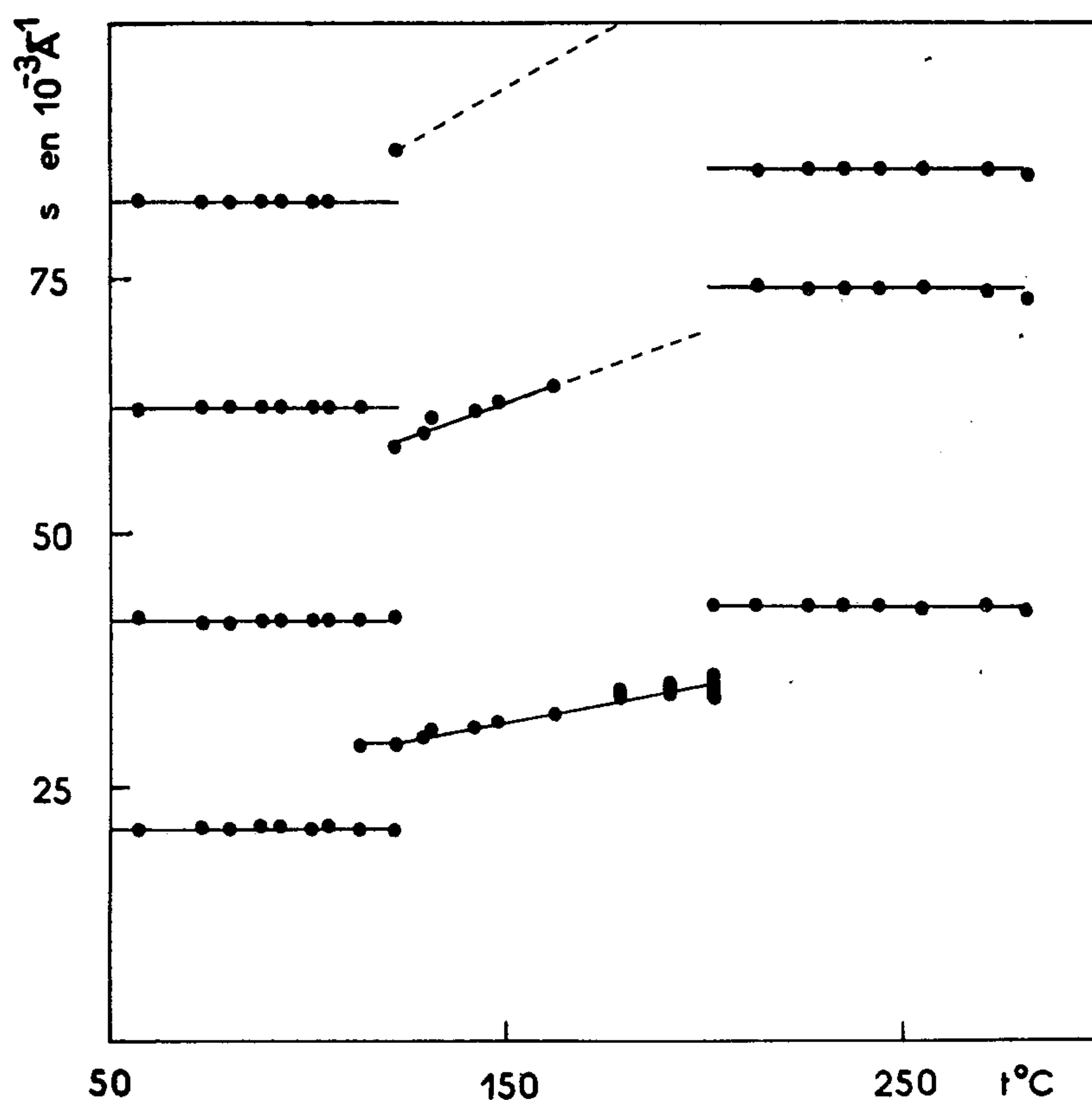
Nous nous sommes servis, dans notre étude, d'une chambre à focalisation du type Guinier, opérant sous vide, pourvue d'un monochromateur à lame de quartz courbée. Un four électrique permettait de porter l'échantillon à des températures élevées, maintenues stables à 1° près. Le stéarate de calcium utilisé nous a été donné par la Chemische Werke Otto Bärlocher (München).

Nous avons enregistré plus de soixante diagrammes de diffraction des rayons X, à des températures régulièrement espacées, comprises entre 50 et 350°C. On distingue dans ces diagrammes deux régions :

— *la région des grands angles de Bragg* ($s \sim 1/4\ \text{Å}^{-1}$; $s = 2 \sin \theta/\lambda$) où se trouve une seule bande large, caractéristique de la configuration chaotique des chaînes paraffiniques des molécules de savon ([4]); toutefois, pour des températures inférieures à 120°C, cette région contient des bandes fines, indice d'une organisation cristalline à courte échelle;

— *la région des petits angles* ($s < 1/10\ \text{Å}^{-1}$) où l'on rencontre une série de deux à cinq raies fines.

En examinant l'évolution des espacements des raies fines centrales en fonction de la température (*fig.*), on constate que celles-ci se groupent en trois familles distinctes. Les températures de transition d'une famille à l'autre sont en bon accord avec celles observées par Vold et ses collaborateurs [5]. Notons toutefois que la décomposition du savon intervient bien avant la fusion complète; nous l'avons observée déjà à partir de 280°C. Chaque famille de raies correspond à une structure bien déterminée. Nous



décrivons sommairement ces structures dans l'ordre des températures croissantes.

Avant 115°C la structure du savon est lamellaire. Les groupements salins sont localisés dans des plans indéfinis, parallèles et équidistants, séparés entre eux par une double couche de chaînes paraffiniques. Les bandes de diffraction fines, correspondant à des espacements de 3-5 Å, indiquent que les groupes polaires et les chaînes paraffiniques sont assemblés de façon régulière et périodique selon un réseau cristallin tridimensionnel. L'épaisseur des feuillets est de 47,3 Å.

Vers 115°C, l'organisation des chaînes paraffiniques s'effondre; les raies situées aux grands angles sont en effet remplacées par une seule bande diffuse, caractéristique d'une paraffine liquide. Néanmoins la structure du savon reste lamellaire; les espacements des raies centrales sont dans le

rapport 1 : 2 : 3. L'épaisseur des feuillets décroît quand la température augmente; elle varie de 34 Å (115°C) à environ 29 Å (191°C). Notons que la finesse des raies centrales diminue à partir de 150°C.

Au-dessus de 202°C il apparaît une nouvelle phase mésomorphe; les raies centrales, très fines, ont des espacements dans le rapport $1 : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7} : \sqrt{9}$. La structure du savon est la suivante : les groupements salins sont localisés dans des cylindres indéfinis, parallèles et équidistants, disposés aux nœuds d'un réseau bidimensionnel hexagonal et les chaînes paraffiniques à l'état liquide remplissent le reste de l'espace. La distance entre cylindres est indépendante de la température; elle est de 27 Å.

La contraction du feuillet élémentaire dans la phase lamellaire indique que les groupements salins s'écartent entre eux de façon continue à mesure que la température s'élève. Par contre, la constance des paramètres structuraux de la phase hexagonale, suggère que, dans cette phase, les groupes polaires sont assujettis à des positions bien déterminées, indépendantes de la température. La description détaillée et la discussion des structures de ces phases, en comparaison avec celles présentées par les savons de sodium, feront l'objet d'une communication ultérieure. Néanmoins, on peut déjà remarquer la grande différence qui existe entre ces deux types de savon.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) G. S. Hattiangdi, M. J. Vold et R. D. Vold, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1949, p. 2320.
(2) R. D. Vold et G. S. Hattiangdi, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1949, p. 2311.
(3) A. E. Skoulios et V. Luzzati, *Nature*, 183, 1959, p. 1310.
(4) A. E. Skoulios et V. Luzzati, *Acta Cryst.* (sous presse).
(5) R. D. Vold, J. D. Grandine et M. J. Vold, *J. Colloïd Sc.*, 3, 1948, p. 339.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Caractères pétrographiques et chimiques des kersantites de la rade de Brest.* Note (*) de Mlle **Danielle Métais**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le terme de kersantite a été créé par A. Delesse [1] en 1850 pour désigner « *des roches présentant la plus grande analogie avec le kersanton de Bretagne, et pour éviter l'introduction d'un nom nouveau dans le langage géologique* ». Depuis lors, ce terme figure dans la nomenclature générale des roches éruptives et reste universellement employé pour désigner une certaine catégorie de lamprophyres. Toutefois, depuis les travaux de C. Barrois [2], aucune étude n'avait été consacrée aux kersantites de la rade de Brest; c'est pourquoi il a paru intéressant de préciser leurs caractères pétrographiques et chimiques, ces roches constituant un type auquel il convient de se référer.

Le terme local de *kersanton* désigne un ensemble de roches apparentées, formant des filons peu larges qui recoupent les terrains dévoniens et siluriens de la rade. Leur aspect permet de les diviser en deux groupes, rassemblant, l'un des roches sombres, l'autre des roches plus claires; cette distinction, évidente à l'œil nu, peut être confirmée et précisée par l'étude pétrographique.

1. *Type sombre* (Rosmellec en Daoulas, Kersanton en Loperhet). — Les roches de ce type sont les plus abondantes. Elles sont noires et brillantes. Leur structure est grenue, panidiomorphe. De grandes lames de biotite d'un rouge brun sont associées à des cristaux rectangulaires de plagioclase zoné à noyau de labrador. Les interstices sont comblés par du quartz, de la micropegmatite et de la calcite. Enfin, la hornblende et l'augite (celle-ci plus ou moins complètement transformée en minéraux fibreux) occupent dans cette roche un volume variable. La composition minéralogique quantitative mesurée est la suivante : plagioclase et micropegmatite, 35 %; biotite, 25 %; calcite, 7 %; quartz, 7 %; minéraux fibreux (représentant des cristaux d'augite complètement transformés), 13 %; hornblende, 3 %; chlorite et produits d'altération, 10 %. Dans la classification de J. Jung et R. Brousse, cette roche se place dans la famille des gabbros quartziques mésocrates (16, 51, o).

2. *Type clair* (Hôpital-Camfrout, Gouelet-ar-Choat en Logonna). — Les kersantites claires sont rares et ne forment que deux filons. Elles s'opposent aux précédentes par leur composition minéralogique, la structure restant inchangée. Le plagioclase, qui est de l'oligoclase acide, est toujours entouré de micropegmatite ou d'une enveloppe de feldspath alcalin. La biotite est altérée; le quartz et la calcite sont abondants. L'allanite est commune dans les faciès les plus clairs. La présence de l'augite est exceptionnelle et la hornblende n'est essentielle que dans l'un des deux filons cités (Gouelet-ar-Choat). La composition minéralogique est alors la suivante : plagioclase, 45 %; biotite, 13 %; hornblende, 14 %; calcite, 1 %; quartz, 4 %; micropegmatite, 6 %; prehnite, 3 %; épidote et allanite, 3 %; chlorite et produits d'altération, 11 %. Cette roche se classe donc dans la famille des diorites mésocrates (8, 45, o).

Au total, ces kersantites sont bien dans tous les cas des lamprophyres micacés essentiellement plagioclasiques [Koupletski [3]], mais elles correspondent, les unes (type sombre) à des gabbros quartziques et les autres

(type clair) à des diorites quartziques. Les roches de type sombre étant plus répandues que celles de type clair, ce sont elles qu'il convient de citer en exemple des kersantites de la rade de Brest. C'est d'ailleurs à ce groupe que se rapporte la roche du gisement type de Kersanton en Loperhet.

Il reste à faire remarquer que, contrairement à ce qui a été dit antérieurement, il n'existe pas de minettes dans la rade de Brest.

Composition chimique des kersantites de la rade de Brest.

(1) Type sombre, Rosmellec en Daoulas (An. B. Taisne, 1959).

(2) Type clair, Gouelet-ar-Choat en Logonna (An. B. Taisne, 1959).

	(1).	(2).
SiO_2	50,10	54,70
Al_2O_3	14,50	14,65
Fe_2O_3	1,10	0,80
FeO	6,00	5,05
MgO	8,45	7,30
CaO	6,20	5,05
Na_2O	2,15	3,75
K_2O	3,10	3,95
TiO_2	1,05	1,05
P_2O_5	0,56	0,59
MnO	0,13	0,15
CO_2	2,90	0,34
H_2O+	3,50	3,21
H_2O-	0,40	0,30
	100,14	100,89

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) A. DELESSE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7. 1850, p. 704-715.

(2) C. BARROIS, *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 752.

(3) B. M. KOUPLETSKI, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 5, 1944, p. 98-105.

(Laboratoire de Pétrographie de la Sorbonne.)

TECTONIQUE. — *A propos de la signification tectonique des importants glissements de terrains provoqués par le grand séisme du Chili de mai* 1960. Note (*) de M. **Haroun Tazieff**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les glissements de terrains provoqués par la violente crise séismique du 22 mai 1960 au Chili montrent l'importance que peuvent prendre les déplacements horizontaux au cours de la brève durée d'un tremblement de terre. Les faits observés en cette circonstance permettent de penser que les secousses telluriques ont dû jouer un rôle notable dans la tectonique des chaînes sédimentaires plissées.

A 200 km environ de l'épicentre (sous-marin) du séisme chilien du 22 mai 1960, de nombreuses avalanches, arrachements et glissements de terrain se sont produits dans une vaste région s'étendant sur près de deux degrés de latitude dans les contreforts de la Cordillère des Andes. Ces éboulements ont affecté la plupart du temps des couches de tufs volcaniques et, parfois, des sédiments fluvio-lacustres (Rinihue). Certaines avalanches sont descendues sur plusieurs centaines de mètres de dénivellation et ont acquis de ce fait une force vive susceptible de propulser la masse déferlante loin sur la surface subhorizontale du fond de la vallée, comme cela se produit normalement dans le cas des avalanches de neige poudreuse.

Par contre, nous avons pu observer plusieurs arrachements de terrain survenus entre 40 et 100 m à peine au-dessus du thalweg, affectant des masses allant de quelques dizaines de milliers à plusieurs millions de mètres cubes chacune, suivis d'une translation horizontale très importante sur fond plat. L'accélération due à la seule pesanteur est incapable de provoquer une translation horizontale de cet ordre.

Dans le cas d'un effondrement normal de falaise, il se forme un talus d'éboulis, dont le rapport hauteur/longueur se situe entre 1/1,3 et 1/1,9 selon la nature du matériau. Les glissements de terrain de la région de Neltume présentent des rapports d'un ordre totalement différent, la longueur parcourue surpassant la hauteur d'un facteur pouvant atteindre 100. D'autre part, lorsque la pesanteur seule intervient, la distance parcourue à plat est fonction de la hauteur de chute; par exemple une avalanche de séracs sur le glacier des Bossons, malgré la nature du matériau et la pente de 16° sur laquelle elle s'était abattue, n'avait franchi que 2,5 fois la hauteur de chute. Par contre, parmi les nombreux exemples pris dans la région de Neltume, ce rapport est de l'ordre de 1/3 à 1/5 malgré l'horizontalité parfaite de thalweg, et à Riñihue il atteint 1/10. Il faut préciser que les sols ainsi arrachés étaient assez cohérents à l'origine et secs, donc nullement lubrifiés par des eaux infiltrées.

Le mécanisme qui a permis aux terres arrachées de franchir ainsi jusqu'à 1 000 m à l'horizontale (pour une hauteur de chute de 100 m au

maximum) s'apparente probablement à celui des translations qui s'observent sur des tables vibrantes. L'intensité de la composante horizontale du choc initial ne peut en effet justifier à elle seule du phénomène, même dans le cas où l'accélération γ aurait atteint ou dépassé la valeur de g (ce qui n'était certainement pas le cas à Riñihue, où l'intensité a été estimée comme correspondant au degré IX ou X de l'échelle internationale, c'est-à-dire à une accélération comprise entre 100 et 200 cm/s^2, au lieu de 981 cm/s^2).

Les profils schématiques ci-dessous permettront de saisir la différence entre les avalanches (neige, glace, terre ou rocher) ordinaires dues au seul effet de la pesanteur, et celles observées cette année au Chili, où une violente impulsion horizontale (ou oblique), suivie de vibrations intenses d'une durée de plus de 200 s provoquées par l'arrivée des différents types d'ondes, a permis à un matériau, peu propice cependant, de traverser des thalwegs relativement larges et dans certains cas d'amorcer la remontée du talus opposé.

Des expériences de laboratoire vont être entreprises qui nous permettront peut-être de chiffrer jusqu'où il est permis d'extrapoler ces données d'observation au domaine océanique. Mais je crois intéressant de porter dès à présent les faits et les conclusions qu'il est permis d'en déduire à la connaissance des géologues préoccupés de tectonique.

Si les couches impliquées dans un phénomène de cette espèce, au lieu d'être sèches, se trouvent gorgées d'eau et sont particulièrement fluides, comme le sont les vases océaniques; si le décollement provoqué par un séisme violent affecte des sédiments reposant sur la pente d'une fosse, d'un canyon sous-marin ou du talus continental, pentes pouvant atteindre jusqu'à 40° d'angle et dont la longueur se mesure en lieues; si la durée du séisme non seulement atteint, mais dépasse encore celle du récent cataclysme chilien; si, ce qui est le cas lors des chocs de magnitude 8,4 et au-dessus, l'accélération γ atteint ou dépasse dans la zone épicentrale la valeur de la pesanteur; à combien peut-on, dans pareilles circonstances, évaluer la distance que parcourront les strates ainsi mises en mouvement ?

Puisque dans les conditions beaucoup moins favorables décrites ci-dessus, 1 km a été franchi par les sédiments fluvio-lacustres du Riñihue, il est permis de supposer que des strates néritiques ou bathyales puissent être transportées sur 5 ou 10 fois la même distance.

Ainsi que les exemples récents du Chili le montrent, de tels transports s'accompagnent nécessairement de fracturations (Riñihue) ou de plissements plus ou moins compliqués des couches (Neltume).

Il est donc permis d'avancer pour conclure :

1° que des charriages des deux ordres portant sur des déplacements de plusieurs kilomètres peuvent être déterminés par une seule secousse séismique;

2° qu'il pourrait être utile de considérer sous cet angle nouveau certains aspects particuliers et mal expliqués jusqu'à présent de la tectonique, alpine notamment.

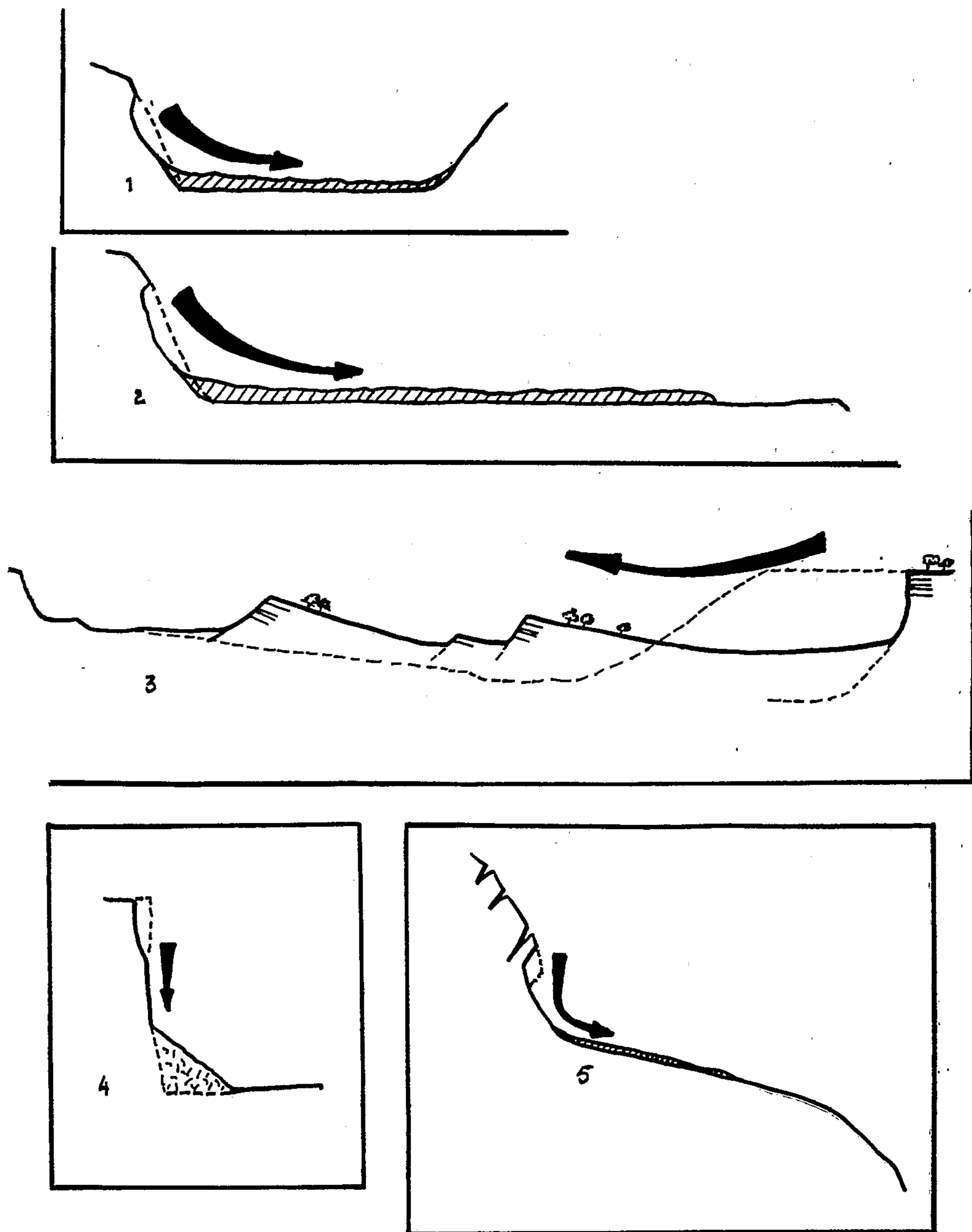


Fig. 1 et 2 (Éch. 1 cm pour 20 m). — Avalanches de tufs et translations à Neltume
Fig. 3 (Éch. 1 cm pour 50 m). — Glissements de sédiments fluvio-lacustres à Riñihue.
Fig. 4 (Éch. 1 cm pour 50 m). — Effondrement de falaise, volcan Niragongo, 1959.
Fig. 5 (Éch. 1 cm pour 50 m). — Avalanche de séracs glacier des Bossons, 1960.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(Centre National de Volcanologie, Belgique.)

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge et la nature des couches de base du Wealdien dans la province de Santander et à ses abords (Espagne).* Note (*) de M. **Pierre Rat**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les observations faites dans la province de Santander permettent de préciser l'existence, dans le « Wealdien » cantabrique, d'une série lacustre ou saumâtre intermédiaire entre le Callovien marin et le Wealdien s. s., gréso-argileux. Cette série, ainsi que le « groupe inférieur » déjà connu dans le Wealdien de Burgos, pourraient être mis en corrélation approximative avec le Purbeckien d'Angleterre et la Serpulite d'Allemagne.

Le Wealdien de la province de Santander, dont l'origine non marine a été reconnue pour la première fois en 1876, est essentiellement constitué par une épaisse série où alternent grès et argiles sableuses aux teintes souvent vives, rouges ou vertes. Le Callovien a été identifié au sommet des calcaires marneux du Jurassique sous-jacent. Cependant, les rapports entre Wealdien et Jurassique marin restent à préciser.

1. *Au Sud-Est de Santander*, près de Ramales de la Victoria, le complexe gréso-argileux ne repose pas directement sur le Jurassique marin ([1]), ([2]). Il est en effet séparé du Callovien à *Macrocephalites* par :

a. 150 m environ de couches saumâtres, sombres, calcaires ou marno-sableuses, à Serpules, Spirocyclines (*Iberina lusitanica* Egger = *Spirocyclina infravalanginiensis* Choffat) et Ostracodes (*Macrodentina*, *Cypridea* div. sp.), que j'ai parallélisées avec la Serpulite d'Allemagne et le Purbeckien d'Angleterre;

b. 200 m environ de calcaires à Trocholines et Bryozoaires qui se superposent aux marnes à Ostracodes et que j'ai attribuées avec réserves au Valanginien.

On retrouve les bancs à Bryozoaires sur le méridien de Santander près de Vega de Pas, mais infiniment plus chargés de matériel sableux qu'à Ramales ([2]). Je n'ai pas vu affleurer là les couches à Ostracodes dont l'existence est cependant probable.

2. *Au Sud-Ouest de Santander*, L. Mengaud ([3]) a fait débuter assez régulièrement, sur la plupart de ses coupes, la série wealdienne par un conglomérat de base; les observations que j'ai faites conduisent à réviser cette conception.

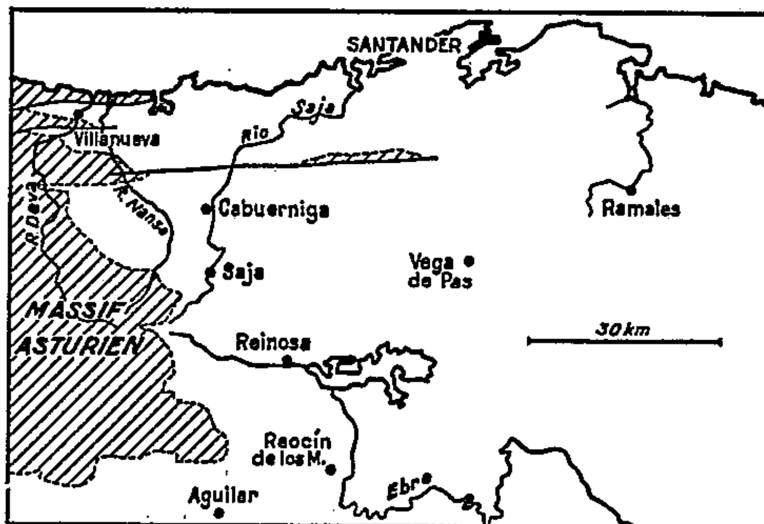
1° Dans la vallée du Saja immédiatement au Nord de Valle de Cabuerniga, sous le complexe gréso-argileux habituel, peut s'observer une formation sombre qui comprend, sur une trentaine de mètres au moins, des calcaires fins à Charophytes et Ostracodes séparés par des marnes grossières contenant *Darwinula* sp., *Cypridea* cf. *valdensis* Forbes, *Cypridea* sp., et de mauvais exemplaires de *Metacypris forbesii* Jones. Ces fossiles apparentent les niveaux lacustres de Cabuerniga au Purbeckien d'Angleterre. Je n'ai pas vu le contact avec le Jurassique marin sous-jacent.

2° En amont, au Sud de Saja, c'est-à-dire à la limite des formations crétacées conservées sur la bordure du Massif asturien, la série détritique wealdienne, toujours très puissante, recouvre cette fois-ci sans intermédiaire, le Jurassique marin. La coupe se résume ainsi :

a. Calcaires bleu noir à *Macrocephalites*, Périsphinctidés du Callovien, zone à *Reineckeia anceps* [4].

b. Quelques mètres de calcaires marneux à *Sindeites* sp., *Subgrossouvria* du groupe *orion* Quenstedt, et nombreux *Pecten fibrosus* Sow., fossiles qui suffisent à attribuer ce niveau au Callovien supérieur (zone à *Peltoceras athleta*).

c. Premier cyclothème wealdien à net granoclassement décroissant (6 m environ), ravinant les calcaires à *P. fibrosus*. Dans la partie gréseuse inférieure, un horizon à graviers de quartz et débris calcaires donne un certain sens à la figuration d'un conglomérat de base faite par Mengaud.



d. Suite de cyclothèmes uniquement gréso-argileux à beaux graviers de quartz, qui se ravinent mutuellement.

Dans la vallée voisine du Nansa, les conditions d'examen sont moins bonnes, mais il semble qu'il y ait aussi superposition directe des grès wealdiens aux calcaires jurassiques.

3° Enfin, sur la bordure nord-est du Massif asturien, les formations urgoniennes (Aptien élevé ou Albien) sont transgressives sur le substrat primaire. Dans la vallée du Deva, près de Villanueva, on voit ainsi, au-dessus des calcaires dinantiens compacts :

a. 2 à 3 m de terrain meuble, couvert de végétation, qui se montre constitué au sommet d'argiles rouges (faciès wealdien ? reprise de Trias ?).

b. Calcaires sableux à Gastropodes turritelloïdes, *Choffatella decipiens* Schlumb.; des quartz bipyramidés proviennent vraisemblablement d'un remaniement de Trias.

c. Calcaires gréseux, puis calcaires urgoniens à Rudistes.

3. *Au Sud des régions précédentes, dans le Nord de la province de Burgos*, Cl. Saenz [5] et R. Ciry [6] ont indiqué que le Wealdien gréso-argileux (groupe supérieur de R. Ciry) reposait parfois en discordance sur des formations lacustres, argileuses puis calcaires et marneuses, riches alors

en débris de Charophytes (groupe inférieur). Je pense pouvoir synchroniser ce groupe inférieur avec les couches à Charophytes et Ostracodes de Cabuerniga ainsi qu'avec le Purbeckien anglais et, corrélativement, avec les niveaux saumâtres à *Macrodentina* de Ramales. Dans la coupe de Camesa, à l'Est d'Aguilar de Campoo, j'ai recueilli en effet : *Darwinula* sp., de beaux exemplaires de *Metacypris forbesii* Jones, *Ulwellia* cf. *brevirostra* Martin, parmi de nombreux restes de Charas.

4. En situation géographique intermédiaire, *au contact des provinces de Burgos et de Santander*, la série gréseuse wealdienne surmonte un « groupe inférieur » à argiles rouges sans calcaires lacustres; elle comporte vers sa base, mais en position stratigraphique difficile à bien préciser, des couches saumâtres sombres, marno-gréseuses, à très petites *Glauconia lujani* de Verneuil, qui ont été attribuées avec prudence par R. Ciry ([6]) au Bedoulien. Or, à Reocin de los Molinos, elles m'ont fourni, avec de petits Ostracodes comparables à *Kliena alata* Martin, des *Macrodentina* très voisines de celles de Ramales. J'y vois donc plutôt un équivalent des formations saumâtres de Ramales et des calcaires lacustres d'Aguilar, ce qui d'ailleurs s'harmonise correctement avec les connaissances paléogéographiques actuelles.

En conclusion, il semble : 1° qu'on puisse étendre au Wealdien de Santander la distinction faite dans le Wealdien de Burgos entre un groupe inférieur, essentiellement argilo-calcaire, reposant sur le Callovien marin, et un groupe supérieur gréseux ou gréso-argileux; 2° que les formations attribuées au groupe inférieur soient sensiblement de même âge et contemporaines du Purbeckien anglais. Lacustre dans la province de Burgos (Aguilar) et près du Massif asturien (Cabuerniga), le groupe inférieur deviendrait, vers l'Est ou le Nord-Est, d'abord saumâtre (Reocin), puis partiellement marin (Ramales). Sur la bordure même du Massif asturien, il serait débordé vers l'Ouest par le groupe supérieur qui repose directement sur le Callovien (Saja) et qui est à son tour dépassé par des horizons aptiens ou albiens du complexe urgonien (Villanueva).

(*) Séance du 7 novembre 1960.
(1) P. Rat, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1820.
(2) P. Rat, *Publications de l'Université de Dijon*, 18, 1959.
(3) *Recherches géologiques dans la région cantabrique* (*Thèse*, Paris, 1920).
(4) Les Ammonites ont été déterminées par H. Tintant.
(5) *Asoc. espanola para el progreso de las Ciencias. Congreso de Lisboa*, 5, p. 59-76.
(6) *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 74, 1939.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Dijon.*)

GÉOLOGIE. — *La stratigraphie du Néogène en Aquitaine sud-occidentale.* Note (*) de Mlle **Michelle Caralp**, MM. **Charles Julius**, **Jean Moyes** et **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Un forage de recherche d'eau effectué à Soustons (Landes), petit village situé à une vingtaine de kilomètres à l'Ouest de Dax, a atteint la profondeur de 364 m. L'interprétation de la coupe géologique ainsi obtenue s'est révélée particulièrement instructive concernant les dépôts néogènes et quaternaires en Aquitaine occidentale et notamment les dernières incursions marines post-miocènes. Un échantillonnage précis de ce sondage a, en effet, permis une observation détaillée de la microfaune (Foraminifères, Ostracodes, Bryozoaires) et une étude sédimentologique poussée de chaque horizon traversé. Les niveaux les plus inférieurs atteints par la sonde représentent la base du Miocène, les variations faciologiques laissant supposer la présence très proche de l'Oligocène sous-jacent.

Il ressort de la confrontation des résultats obtenus que, dans l'ordre chronologique des dépôts, se succèdent, de façon indiscutable, quatre cycles sédimentaires marins :

1. A la base (de 364 à 118,40 m), se développe une série remarquablement homogène, tant par les caractères lithologiques que faunistiques du sédiment. C'est une formation marneuse, monotone, faiblement quartzeuse, témoignant d'une genèse en milieu relativement profond, au niveau de la plate-forme littorale à une distance notable de la côte. Dans son ensemble, la microfaune y est extrêmement riche. Toutefois, la grande abondance des Foraminifères à la fois en espèces et en individus ne se retrouve pas chez les Ostracodes et les Bryozoaires qui sont caractérisés par un nombre limité d'espèces, chacune d'elles étant en revanche bien représentée. Si l'on tient compte de l'homogénéité lithologique du sédiment dans cette série inférieure, il apparaît que les variations reconnues concernant la microfaune sont dues essentiellement à l'évolution propre des formes, sans intervention de modifications adaptatives. C'est seulement au niveau des derniers mètres supérieurs qu'on observe un appauvrissement relatif de la microfaune, lié à une augmentation progressive du pourcentage des éléments détritiques. Ces caractères reflètent la résonance lointaine d'une régression marine provoquant dans la zone intéressée une simple variation de la profondeur des eaux.

2. Au-dessus (de 118,40 à 61,95 m), se manifeste un second cycle sédimentaire de puissance inférieure, mais surtout moins homogène que le précédent, car deux séquences lithologiques paraissent s'individualiser au sein de cette formation :

— Le sédiment, marneux à la base, passe (vers 100 m), à des formations plus détritiques, couronnées au sommet (à 94,58 m) par un horizon résul-

tant d'un enrichissement progressif en glauconie accompagnée d'un peu de pyrite.

— Recouvrant ce premier ensemble, se développent des dépôts à caractères mixtes, le pourcentage en sable, glauconie et pyrite diminuant progressivement au fur et à mesure que la proportion de calcaire gréseux augmente jusqu'à devenir prépondérante (à 61,95 m).

La microfaune de Foraminifères, seule bien représentée dans la séquence de base de ce cycle, réagit aux variations du milieu; elle définit en premier lieu une série relativement profonde (118,40 à 100,56 m environ), puis traduit au-dessus (de 100,56 à 86,35 m) une profondeur moindre des eaux en relation avec des oscillations de la ligne de rivage. Au-dessus (de 86,35 à 61,95 m) la microfaune de Foraminifères s'enrichit à nouveau régulièrement, tandis que les Ostracodes se développent et se diversifient. L'ensemble possède un stade d'évolution avancé par rapport à la faune de base du cycle et définit un dépôt marin réalisé au niveau de la plate-forme littorale.

3. Ensuite (de 61,95 à 36,31 m) se localise un nouveau cycle assez homogène nettement délimité par rapport aux niveaux sous-jacents. Il est, en effet, représenté par un sable quartzeux assez fin, légèrement ligniteux à la base, et s'enrichissant en calcaire gréseux au sommet.

La microfaune est riche et semble par son caractère mixte avoir subi des influences thermiques variables. Les derniers horizons de cette série (de 43,55 à 36,21 m) recèlent une microfaune plus pauvre et d'un caractère littoral de plus en plus prononcé.

4. Enfin, tout à fait au sommet de la succession (de 36,21 m au sol) le quatrième et dernier cycle représente les formations récentes groupant deux ensembles mineurs :

— à la partie inférieure (de 36,21 à 26,82 m) un sable essentiellement quartzeux, faiblement micacé et ligniteux contient une microfaune réduite à une seule espèce de Foraminifère caractérisant actuellement les eaux froides;

— au sommet (de 26,82 au sol), se situe le recouvrement classique connu sous le nom de « sables des Landes ».

Une interprétation critique de l'ensemble des observations réalisées permet d'attribuer une position stratigraphique raisonnée à chacun de ces quatre cycles. La succession inférieure (de 364 à 118,40 m) à faciès particulièrement homogène est typiquement caractéristique du Girondien, équivalent profond des faciès aquitanien et burdigalien. Les couches sommitales, elles (de 36,21 m au sol), sont constituées sans aucune ambiguïté par les faciès de couverture qui représentent le Quaternaire des Landes tant marin que continental. La série (de 61,85 à 36,21 m) supportant immédiatement les formations récentes groupe des faciès essentiellement marins qui définissent le Pliocène aquitain sans qu'il soit possible d'attribuer les horizons traversés à un étage précis ou d'envisager d'autres

subdivisions. Quant aux couches intermédiaires (de 118,40 à 61,85 m), comprises entre le Girondien et le Pliocène, elles paraissent correspondre à la totalité du Miocène supérieur, au sein duquel s'individualisent : une séquence inférieure (de 118,40 à 86,35 m) formée en milieu marin assez profond attribuable au Vindobonien; une séquence supérieure (de 86,35 à 61,85 m) de genèse sensiblement plus profonde qui illustrerait alors le Messinien. Vindobonien et Messinien bien individualisés apparaissent ainsi en Aquitaine comme les seuls deux temps successifs d'un même grand cycle.

En conclusion, l'étude géologique du sous-sol de Soustons nous a révélé qu'en Aquitaine le Néogène comprend bien les deux grands cycles classiques miocène et pliocène, le premier pouvant être subdivisé en trois étages (Girondien, Vindobonien et Messinien), contrairement au second qui constitue une entité indivisible. Il semble par ailleurs que la mer n'a abandonné le Bassin aquitain, et plus particulièrement sa partie Sud-Ouest, qu'à une époque assez récente comme en témoigne la présence de sédiments néritiques quaternaires bien caractérisés.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

GÉOLOGIE. — *Sur quelques témoins présumés de la transgression bathonienne en Normandie méridionale et dans le Maine.* Note (*) de M. **Claude Klein**, présentée par M. Pierre Pruvost.

1. Au Nord de la forêt de Monaye. — Entre Lignières-la-Doucelle et Ciral, près de la Choletterie, on observe, sur le versant Est de la vallée, un intéressant gisement de galets et de sables reposant sur la tranche des bancs de grès armoricain. La plupart des galets sont constitués par ce même grès armoricain : leur taille varie de celle du pouce à celle de la tête et certains même sont beaucoup plus volumineux (plusieurs dizaines de kilogrammes). L'émoussé et l'arrondi de ces galets sont parfaits : nombreux sont ceux dont la forme est sphérique ou subsphérique. On note en outre la présence de quelques galets de quartz (blanc ou noir) dont l'émoussé est aussi réussi mais de petite taille (dragée). Ces galets sont emballés dans un sable ocre ou rouge, grossier, parfois argileux (les « émoussés-luisants » y sont très communs). Sable et galets s'insinuent entre les bancs de grès qui offrent eux-mêmes des marques évidentes d'usure mécanique (aspect poli, cannelures, etc.). Les galets paraissent donc être en place et leur extrême perfection suggère une origine marine : les analogies avec le classique gisement de Chailloué sont totales.

2. En forêt d'Écouves. — 1° *Entre Montmerré et la Bellière*, A. Bigot a cartographié un mince placage de Bathonien au voisinage du sommet de la crête gréseuse où des fragments de calcaire, très altéré, parfois silicifié, se rencontrent épars dans les champs. A l'Est de la Haute-Bellière au pied du Bois de l'Évêque on remarque, au sein de la masse argilo-sableuse de débris soliflués qui nappent le glacis, des galets de grès ordovicien admirablement roulés, de la taille du pouce à celle de la tête. A l'Est de l'Être Boulay ces mêmes galets sont cimentés en un poudingue à pâte quartzitique de grande dureté. Ce poudingue est associé à une brèche siliceuse et à des grès à cassure lustrée : dans certains blocs on relève des empreintes de branches ou de racines comme dans les grès à plantes du Maine et de l'Anjou, d'autres blocs sont légèrement ferrugineux.

Sur le versant Est du Bois de l'Évêque, A. Bigot a figuré, sous le signe e_1, des conglomérats analogues. A Saint-Ivière il s'agit de blocs volumineux (plusieurs mètres cubes) d'une brèche siliceuse : les éléments de grès inclus dans le ciment sont de taille et de forme quelconque et les arêtes sont vives ou à peine émoussées. Dans les dépôts de pente des galets libres, à émoussé marin, sont cependant nombreux et des dalles de grès sont associées aux blocs de brèche : tantôt il s'agit de grès armoricain hors de place, tantôt le faciès est celui des « grès à Sabals ». Au Champ Failly le faciès poudingue reparaît : les galets (de quartz, mais surtout de grès) sont inclus dans une pâte gréseuse ou quartzitique. On observe souvent, noyés dans le même

ciment, des galets parfaits et des fragments de grès de forme quelconque, aux angles vifs. Bien que la plupart de ces témoins soient hors de place, il semble que le talus et la banquette sur lesquels on les rencontre aujourd'hui soient des formes fossiles, héritées de la période durant laquelle se sont constitués ces poudingues, ces brèches, ces grès ou ces faciès mixtes.

A. Bigot assimilait ces formations aux grès superficiels qu'on observe communément dans ces contrées des marges armoricaines, du Cinglais à la Vendée. Les traces de tiges et de racines reconnues à l'Est de la Haute Bellière autorisent à le penser en effet; cependant les galets inclus dans le poudingue mais façonnés par la mer sont, de toute évidence, beaucoup plus anciens.

2° *Autour du récif silurien de Macé* (entre Mortrée et Sées), dans une situation dépourvue de toute équivoque, on retrouve des formations cimentées, en tout point comparables à celles d'Écouves (poudingue, brèche, faciès mixte) : or l'origine marine des galets et leur âge bathonien ne souffrent, ici, guère de contestation. Leur cimentation, par contre, est un phénomène plus récent : elle est consécutive à un épisode d'évolution continentale au cours duquel des débris anguleux s'étaient accumulés, sans transport, au pied de talus sculptés dans les grès armoricains. Il est légitime de rapporter aux périodes semi-arides du Tertiaire les silicifications en question.

3° *Entre la Lande de Goult et Carrouges*, au sommet de la crête de grès armoricain du Bois de Goult on reconnaît encore d'admirables blocs de poudingue offrant le même faciès original qu'à Macé, à Champ Failly ou à la Haute-Bellière : dans l'un d'eux on a scellé le repère du nivellement général (cote 396,79 m). Certains blocs renferment des fragments de grès aux arêtes vives et si la densité des témoins est plus forte sur le versant ouest de la ligne de faîte, ils ne font défaut ni sur la croupe sommitale, ni sur sa retombée orientale. La crête du Bois de Goult aurait donc été elle-même entièrement submergée par la mer bathonienne : dès lors le poudingue du point coté 396,79 m représenterait un jalon, à mi-chemin des dépôts datés de Chailloué et de ceux, non datés, de la Choletterie. On retrouve d'ailleurs des galets de grès (libres ou cimentés) en de nombreux autres points de la Forêt d'Écouves (ainsi au Nord et au Nord-Ouest de la Chaumière, dans la cuvette du Bouillon, au Nord-Ouest de la Chapelle-près-Sées). La position des principaux gisements, au sommet d'un glacis développé au pied d'un talus vigoureux, incite à penser que la mer jurassique a recouvert une topographie continentale dans laquelle les formes structurales s'exprimaient encore : sans doute même l'érosion littorale les a-t-elle souvent rafraîchies.

3. Dans le Maine, en avant de la crête de grès armoricain qui limite la Petite Charnie au Nord, on reconnaît de nombreux galets de grès offrant la même diversité de taille (de quelques grammes à quelques dizaines de kilogrammes) et la même perfection de forme qu'en Écouves : ainsi à

l'Ouest du Petit Pourry, entre l'Enjubaudière et Langenardière, à la Petite Corbinière. Les galets sont souvent associés à des sables ocres ou rougeâtres, légèrement argileux. Ces dépôts sont cartographiés, soit sous le signe p^1 (Pliocène), soit sous le signe a^{1a} (alluvions anciennes). La proximité des terrains bathoniens, dûment datés, permet de considérer comme tout à fait probable l'appartenance des galets à cet étage. Quant aux sables, en l'absence de fossiles, il est dangereux de leur assigner un âge. Près de la Grange ils paraissent être subordonnés aux calcaires jurassiques, très altérés, qui nappent le mamelon. Mais les conditions d'observation sont trop médiocres pour l'affirmer en toute certitude.

A l'Ouest et au Sud-Ouest de Saint-Symphorien, enfin, en avant de la crête des grès dévoniens que les dépôts jurassiques ont entièrement fossilisée, on retrouve quelques galets de grès à émoussé marin (a^{1a} de la carte), mais beaucoup moins nombreux qu'à l'Ouest de Tennie : nous pensons qu'ils peuvent être également rapportés au Bathonien plutôt qu'au Pliocène ou au Quaternaire.

Conclusion. — Dans le Maine comme en Écouves, la transgression bathonienne a envahi une topographie continentale où les formes structurales très imparfaitement réduites ont constitué autant d'obstacles en avant desquels la mer a longtemps piétiné sans réussir elle-même à les faire disparaître. Elle les a finalement fossilisées et c'est à la faveur de leur exhumation ultérieure que les galets façonnés au cours de cette transgression se sont trouvés réincorporés au sein de formations cimentées tertiaires, en association avec des débris anguleux ou des sables de toute autre origine. En sorte que l'intérêt morphologique de ces témoins présumés de la transgression bathonienne ne le cède en rien à leur intérêt paléogéographique proprement dit.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de Jurassique supérieur dans la couverture sédimentaire des massifs cristallins externes dauphinois (synclinal de Bourg-d'Oisans, Isère).* Note (*) de M. **Jean Reboul**, transmise par M. Léon Moret.

Le synclinal de Bourg-d'Oisans, entre les massifs de Belledonne et des Grandes-Rousses, est rempli d'une épaisse série principalement liasique et monotone, dans laquelle aucune stratigraphie de détail n'avait été jusqu'à présent tentée. On admettait toutefois la présence locale de Jurassique moyen au Nord de la Romanche (région d'Oz, *voir* feuille Saint-Jean-de-Maurienne, 1/80 000e) et au Sud, à la tête du Grand-Renaud, où la présence de cet étage avait été signalée par L. Moret [1] à la suite de la découverte, par M. le Conservateur Cherret, d'un *Procerites* bathonien éboulé.

L'étude systématique de la stratigraphie du Grand-Renaud m'a permis d'y découvrir quelques fossiles qui, déterminés par le général Collignon, permettent d'établir la série ci-dessous. Cette coupe semi-théorique est faite entre la Croix de Côte-Dure (2 419,5 m) et le sommet du Grand-Renaud (2 776 m).

Trias :

1° Grès arkosiques, 1 m;

2° Calcaires dolomitiques à patine rousse, 2 à 3 m;

3° Coulées de spilites, 1,5 m.

Infra-Lias :

Rhétien : 1° Calcaires noirs légèrement dolomitiques, 50 cm;
2° Lumachelle à nombreux bivalves, 20 cm.

Lias :

Hettangien : Calcaires noirs à grain fin, 2 à 3 m avec : *Cardinia regularis* Terq., *Plagiostoma valoniensis* Dumort., *Pecten valoniensis* Dumort.

Sinémurien s. s. : Calcaires marneux durs formant une épaisse série d'environ 150 m, dans laquelle s'intercalent des passées plus marneuses avec : *Avicula sinemuriensis* d'Orb., *Arnioceras semicostatum* Young, *Aegoceras planicosta* Sow., *Vermiceras cf. spiratissumum* Qu. (huit exemplaires trouvés par M. Georges Manquat), *Arietites raricostatus* Zitt. in Wright.

Lotharingien : Calcaires marneux, 3 m, avec *Agassiceras scipionianum* d'Orb., *Agassiceras nodulatum* s. s. Buck.

Pliensbachien : Calcaires marneux à patine roussâtre, 10 m : *Aegoceras Taylori* Sow. in Qu. (zone à *Polymorphites Jamesoni* du Pliensbachien supérieur).

Domérien : Semble manquer. Sa partie supérieure pourrait être représentée par la base du terme suivant.

Toarcien : Calcaires à entroques (2 à 3 m) à quartz détritique et gros amas de limonite.

Aalénien : Schistes noirs (20 m) à grain fin, se délitant très facilement et formant une partie de la combe du Grand-Renaud (face Ouest) ainsi que les prairies de la base du flanc Est).

DOGGER :

1° Calcaires peu épais, parfois schistoïdes, 1 m;

2° 2 à 3 m de calcaires durs, vaseux et noirs à pâte fine, homogène, ayant fourni une belle empreinte de *Procerites sp.* très proche de *Procerites costulatosus* S. S. Buck. (Bathonien inf.).

MALM :

1° Quelques minces passées schisteuses font la transition avec 4 à 5 m de calcaires roux, en bancs réguliers de 50 cm d'épaisseur, qui présentent une certaine analogie de faciès avec les *calcaires séquaniens* des chaînes subalpines.

2° Il ne nous a pas encore été possible de dater avec exactitude la série supérieure, de *faciès tithonique*. Mais la barre de calcaire qui forme la ceinture du Grand Renaud m'a fourni un *Virgatosphinctinæ* qui présente de nombreuses analogies avec *Pseudovirgatites seorsus* Opp. in Zitt. du Tithonique supérieur. D'autre part, l'étude en lames minces a fourni de *nombreuses Calpionelles* caractéristiques.

3° Le Chapeau du Grand-Renaud comprend ensuite :

a. des marnes schisteuses alternant avec des plaquettes spathiques et des couches minces de calcaires marneux;

b. des calcaires marneux en bancs moyens à grosses miches dures dont l'âge n'est pas encore établi.

Conclusion. — Le fait le plus intéressant à relever est la présence d'un terme très élevé du Jurassique supérieur dans ce synclinal de Bourg-d'Oisans, c'est-à-dire dans la couverture des massifs cristallins externes. Celle-ci ne dépassait jamais jusqu'à présent le Jurassique moyen, sauf au Grand-Châtelard où avait été décrit du Nummulitique transgressif sur le Lias ([2]).

Cette observation, jointe à l'absence généralisée de Jurassique supérieur, tendaient à faire penser à une lacune de cet étage attribuable par exemple à une émersion. La découverte du Grand-Renaud montre que le Jurassique supérieur y existe bien et sous un faciès finalement assez

peu différent de celui des chaînes subalpines, fait important dont il faudra tenir compte dans l'étude de l'évolution paléogéographique de cette zone. Cette découverte s'accorde également bien avec celle, récente, de Malm dans la zone ultradauphinoise au col Lombard, c'est-à-dire presque sur la même transversale des Alpes externes ([3]).

(*) Séance du 7 novembre 1960.
([1]) *Trav. Lab. Géol. Univ. Grenoble*, 28, 1951 et *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 110.
([2]) R. Barbier, *Mém. expl. Carte géol. Fr.*, 1948.
([3]) R. Barbier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 395.

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie,
Faculté des Sciences, Grenoble.*)

GÉOLOGIE SOUS-MARINE. — *Sur le Permo-Trias en place sous l'Eocène au large de Roscoff (Finistère) et sur la signification des fosses de la Manche occidentale.* Note de M. **Gilbert Boillot**, présentée par M. Jacques Bourcart.

De nombreux géologues ont signalé au large de Roscoff un affleurement de calcaire Eocène [J. Bourcart *in* P. Lemoine, 1912, P. Lemoine et R. Abrard (1922), L. Dangeard (1928), W.B. King (1954), J. Bourcart (1958) ([1])]. Au cours de ces trois dernières années, j'ai eu l'occasion de l'étudier en détail, grâce à de très nombreux dragages ([2]). A une profondeur de 80 m environ, il fournit aux sédiments actuels de multiples débris, cailloux, graviers ou grains de sable, et plusieurs fois, la drague en s'accrochant sur le fond a brisé de la roche « en place », qui contenait des fossiles et, en particulier, des Alvéolines. L'affleurement lui-même est très étendu. La couche calcaire est à peu près horizontale et impose aux fonds sous-marins une topographie très plate, à peine inclinée vers le Nord-Ouest, voisine d'une surface structurale. Il n'existe, par-dessus l'Eocène, qu'une couche de cailloutis continentaux anciens, la sédimentation actuelle étant empêchée par les courants de marée qui sont très violents en cet endroit [G. Boillot, 1960 ([3])].

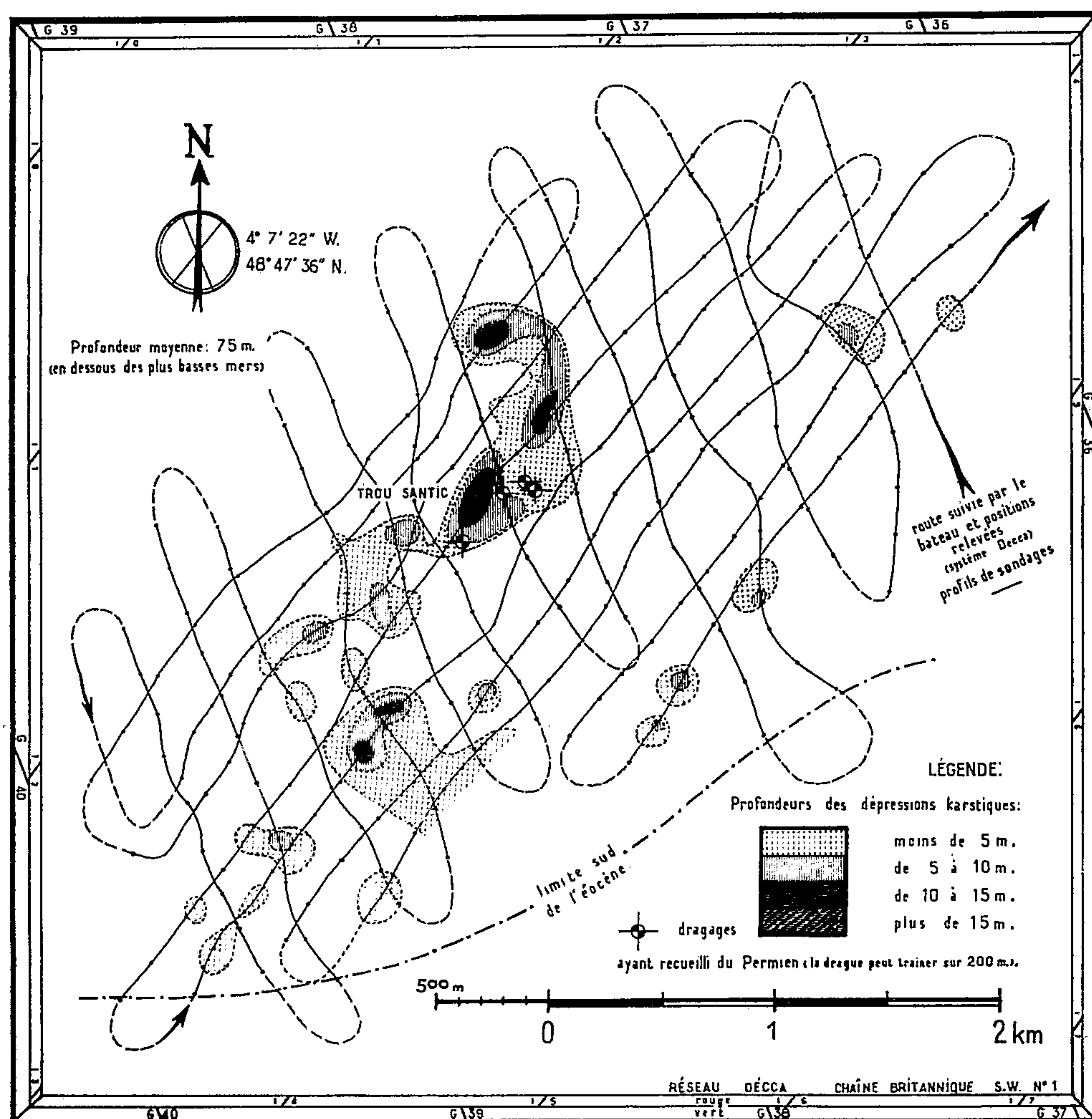
Cette surface plate est cependant accidentée, au Nord-Ouest de Roscoff, à 6 km de l'Ile de Batz, par des dépressions généralement assez douces, mais pouvant dépasser 18 m de profondeur (*figure*). La plupart sont circulaires ou elliptiques, en entonnoir, avec un diamètre qui dépasse souvent 100 m. Certaines d'entres elles s'alignent plus ou moins, sans qu'on puisse cependant reconnaître la forme d'une vallée. Tout évoque au contraire un karts ancien, submergé, avec des dolines parfois séparées, parfois réunies sur leurs bords.

En draguant au fond d'une de ces dolines, baptisée « Trou Santic », j'ai eu la surprise de récolter une roche argileuse très fragile, généralement rouge vif ou lie de vin, parfois blanche. Il ne s'agit pas d'une « terra rossa », car on en retrouve sous forme de galets dans la couche basale de l'Eocène. Cette roche est donc en-dessous du calcaire et elle n'affleure que grâce au karst. Tous ces caractères sont ceux du Permo-Trias continental ([4]), sans qu'il soit cependant possible d'y trouver de fossiles qui la dateraient avec plus de précision.

Il arrive que certains fragments argileux soient cimentés par du calcaire marin présentant les mêmes caractères pétrographiques que le calcaire quaternaire moyen. L'affleurement du Permo-Trias était donc ouvert déjà à cette époque. Mais le creusement des dolines est nécessairement plus récent que la mise en place des cailloutis, qui ne les ont pas comblées. Sans pouvoir en être absolument sûr, on peut dater avec quelque vraisemblance les cail-

loutis du Pliocène supérieur continental et la formation du karst du Quaternaire ancien, également continental.

Ces observations sont très localisées, mais elles éclairent d'un jour nouveau la géologie de la Manche occidentale. Depuis longtemps, on sait que le Permo-Trias affleure au Sud de la Cornouaille et du Devon. Le retrouver sur l'autre bord de la Manche peut évidemment signifier qu'il se trouve en



cet endroit dans une « poche » localisée. Mais on peut aussi supposer qu'il forme tout le substratum des couches secondaires du fond même de la mer. Si cette dernière hypothèse est exacte, la Manche occidentale toute entière occupe une dépression synclinale, creusée au Secondaire dans des terrains permo-triasiques.

Une question reste cependant à résoudre : le contact des argiles rouges sur le granite, près de Roscoff, est-il normal? ou bien existe-t-il un accident tectonique qui affecte les terrains primaires? Seules des études sismiques permettront de répondre. Mais cet accident, s'il existe, n'a en tous cas pas

rejoué depuis l'Eocène, qui repose au contact du granite comme du Permien avec un faciès conglomératique littoral (Lithothamniées).

Enfin, on sait que les couches secondaires de la Manche sont accidentées de profondes dépressions. La fosse centrale est la plus importante, mais il en existe d'autres (fosse d'Ouessant et fosse de La Hague, en particulier) et dernièrement nous en avons encore découvert (fosse du *Pluteus*) ([5]). Sans doute, peut-on les expliquer comme au large de Roscoff. Elles seraient alors les témoins d'un karst submergé, creusé au Quaternaire ancien, où la circulation d'eaux souterraines se faisait au contact du Permo-Trias imperméable. Cela suppose une régression supérieure à 180 m, profondeur maximale de la fosse centrale.

([1]) J. Bourcart, *Ecl. Geol. Helv.*, 51, n° 3, 1958, p. 505-508; L. Dangeard, *Ann. Inst. Océanogr.*, nouv. série, 6, fasc. 1, 1928; W. B. King, *Quart. Journ. Geol. Soc. London*, 110, 1954, p. 77-102; P. Lemoine, *Ann. Géographie*, n° 120, 21e année, 1912, p. 385-392; P. Lemoine et R. Abrard, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 22, 1922, p. 3-10.

([2]) Ces dragages, au nombre d'un millier, avaient pour but l'étude de la sédimentation au large de Roscoff (G. Boillot, 1960). Ils ont été effectués à bord du *Pluteus*, bateau océanographique de la Sation biologique de Roscoff. Ce navire est équipé, en particulier, d'un sondeur précis, avec lequel ont été faites les études morphologiques. La partie géologique du travail entrepris est dirigée par J. Bourcart.

([3]) G. Boillot, *Cahiers Biol. Mar.*, 1, n° 1, 1960, p. 3-23.

([4]) M. P. Pruvost a bien voulu examiner mes échantillons.

([5]) La fosse du *Pluteus* est située par 2° 38′ 20″ de longitude Ouest et 49° 41′ 40″ de latitude Nord. Sa profondeur dépasse 87 m à l'endroit où nous avons sondé, c'est-à-dire 25 m en dessous du niveau indiqué sur les cartes marines. Elle est donc comparable à la fosse de La Hague.

(*Laboratoire de Géographie physique et de Géologie dynamique, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Observations d'aurores par radar en Terre Adélie (novembre 1957 à janvier 1958).* Note (*) de M. **Kenneth Bullough**, présentée par M. André Danjon.

L'étude des observations d'échos radio faites durant l'été austral permet à l'auteur de distinguer dans la répartition et le mouvement des échos auroraux deux zones en colatitude géomagnétique et quatre secteurs en angle horaire géomagnétique. Il apparaît une corrélation entre les latitudes géomagnétiques d'apparition des échos et l'indice K_p.

Les observations radar d'échos auroraux faisaient partie du programme de l'Année Géophysique Internationale à la base française de Dumont d'Urville (66°40'S, 140°01'E, latitude géomagnétique 75°40'S). L'appareil fonctionnait sur la fréquence de 73 Mc/s et l'antenne tournait en permanence autour d'un axe vertical (1). La base est située près du pôle magnétique de surface et l'angle entre le pinceau du radar et les lignes de force du champ magnétique à une altitude de 110 km, se trouve toujours inférieur à 77°. Néanmoins, des échos étaient obtenus dans toutes les directions et à des distances allant jusqu'à 1350 km avec un minimum inattendu de répartition au voisinage de la direction où cet angle est maximal.

Les régions réfléchissantes apparaissent en groupes, un groupe d'échos occupant normalement une région localisée de la haute atmosphère. Une étude de la distribution de l'activité d'été en coordonnées géomagnétiques et des déplacements des groupes et régions réfléchissantes individuels montre qu'il convient de diviser l'activité en quatre secteurs d'angle horaire et en zones intérieure et extérieure suivant que la colatitude est $<$ ou $\geqq 16°$.

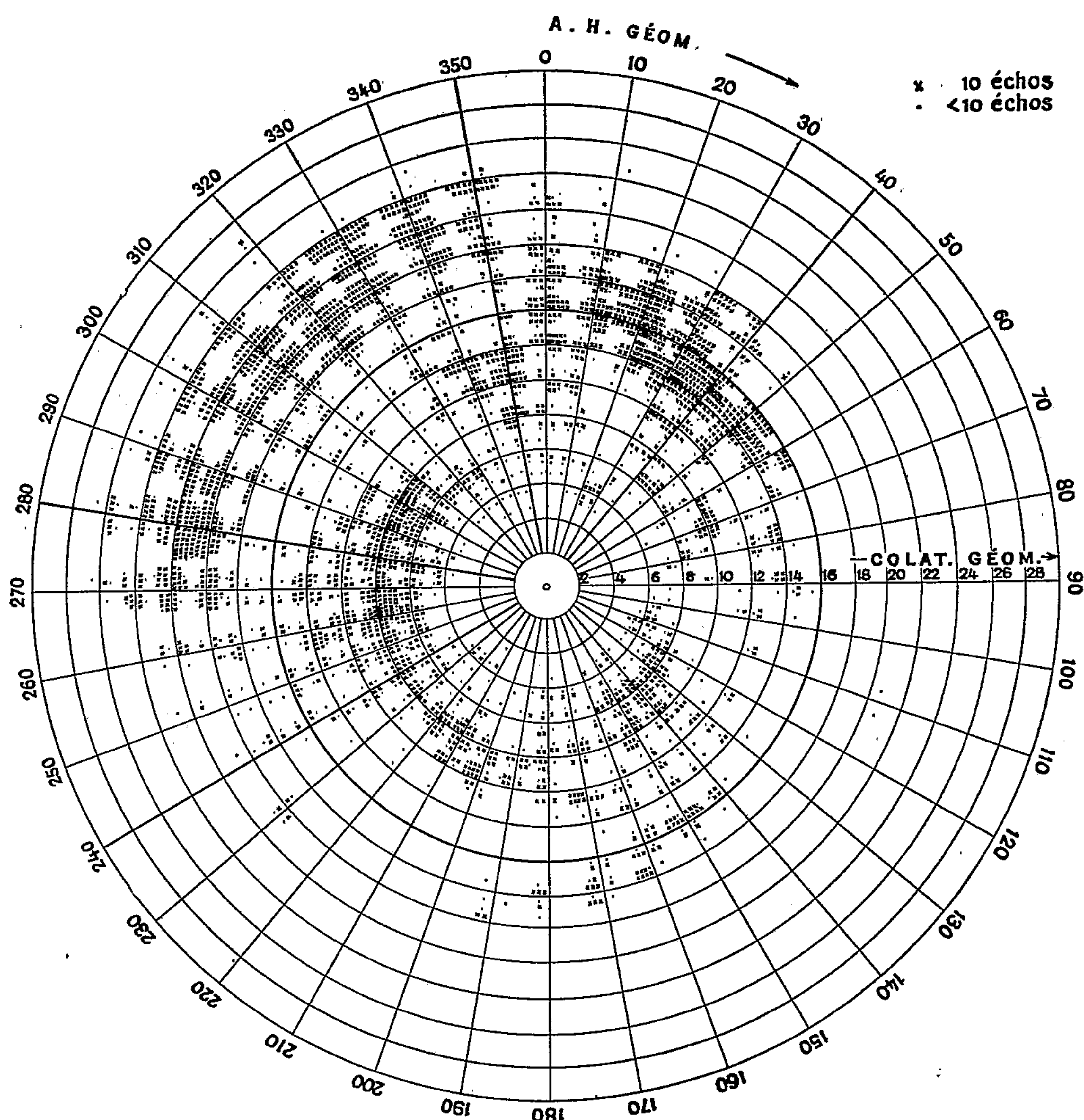
Secteur.	Angle horaire géomagnétique.	Caractéristiques.
A	240-280°	Début de soirée : Échos dans les deux zones, mais la division entre elles n'est pas bien évidente
B	280-350°	Fin de soirée : Division très marquée de l'activité en deux zones. L'activité aurorale est plus fréquente dans la zone extérieure, mais l'activité simultanée dans les deux zones est très rare. Les mouvements vers l'Ouest sont prédominants dans la zone extérieure, ceux vers l'Est dans la zone intérieure
C	350-040°	La nuit : les deux zones se confondent. Il y a une diminution progressive de l'étendue de l'activité au Nord quand l'angle horaire croît. Les mouvements vers l'Ouest sont prédominants
D	040-240°	Le jour : Très peu d'activité dans la zone extérieure

La différence entre l'activité dans les deux zones porte également sur la prédominance des déplacements plus petits et l'apparition plus fréquente de régions réfléchissantes de grande durée ($>$ 4 mn) dans la zone intérieure.

L'altitude moyenne d'apparition des échos est un peu plus faible qu'aux

latitudes moyennes. Cette altitude et l'étendue en hauteur des régions réfléchissantes sont un plus grandes le soir que la nuit et le matin.

Un rapport intéressant existe entre la colatitude géomagnétique d'un groupe et l'indice planétaire K_p correspondant, l'activité de la zone intérieure



Distribution de l'ensemble de l'activité aurorale de novembre 1957 à janvier 1958.

étant associée aux faibles valeurs de K_p. Piggott a trouvé un rapport semblable pour le phénomène de black out [2]. Il apparaît donc que le phénomène auroral est limité en étendue du pôle aux latitudes géomagnétiques moyennes, l'indice K_p pouvant rendre compte de son extension vers ces dernières.

Les observations montrent que l'ionosphère polaire tourne avec la terre à la hauteur de la région E.

(*) Séance du 7 novembre 1960.
(1) *Rapport d'activité des expéditions antarctiques françaises*, juin 1958, p. 21 à 34.
(2) W. R. Piggott et L. Thomas, *Variations in the incidence of Polar black out with magnetic activity*, Symposium de l'U. R. S. I., Bruxelles, 1959 (sous presse).

OCÉANOGRAPHIE. — *Glissements de vase sous-marine et phénomènes de compaction. Observations faites en bathyscaphe.* Note (*) de M. **Louis Dangeard**, présentée par M. Louis Fage.

Le bathyscaphe, en touchant le fond, a provoqué des phénomènes de glissement et de resédimentation analogues à ceux qui, depuis longtemps, ont été signalés par les géologues.

Une plongée faite le 16 juin 1960 dans le canyon de Toulon [1], m'a fourni l'occasion d'assister au déclenchement par notre engin, de courants de turbidité et de coulées de vase. Mes observations viennent à l'appui de celles qui ont été déjà faites par J. M. Pérès sur le *F. N. R. S. III*, ainsi que par J. Piccard et R. S. Dietz sur le *Trieste*.

Nous avons atteint à 1680 m de profondeur une pente assez forte (30 à 40°). Les coordonnées sont les suivantes : 42° 55′ lat. N, 5° 58′ long. E. Le fond est gris blanchâtre, parsemé de « terriers » de grand diamètre et de perforations plus petites. J'aperçois aussi quelques pistes contournées. Le sédiment est constitué par une mince couche de vase molle, légère, prête à se soulever en nuages, reposant sur une vase plus compacte où le « guide rope » laisse son empreinte, où les « cornières » ouvrent des sillons en rejetant sur les côtés des lames de vase luisante, à la manière d'un soc de charrue labourant un sol argileux humide. Ces lames se déchirent en « dents de scie » et se disloquent en blocs et en grumeaux de diverses tailles.

En touchant le fond, la sphère soulève des nuages de vase qui se développent en « chou-fleur ». Les plus légers gonflent et nous entourent complètement. Quand la visibilité revient, on aperçoit des nuages plus denses qui progressent sur la pente et dont l'aspect rappelle celui de « nuées ardentes ». De la base des nuages denses partent des coulées qui tracent sur le fond des sillons ou des stries parallèles.

Je pense que nous avons eu ainsi une bonne image des courants de turbidité étudiés par les sédimentologistes et de certains phénomènes de glissement et de resédimentation signalés dans les couches anciennes. On sait, par exemple, que la surface des schistes du Flysch est parfois couverte de sillons et de stries parallèles qui fournissent de précieuses indications sur le mode de remplissage du géosynclinal étudié [2].

Sur le flanc du canyon, je constate que même les petites coulées laissent des stries sur leur passage. Elles continuent longtemps à descendre sur la pente. L'une d'elle détermine une échancrure au bord d'un terrier et se déverse en cascade au fond du trou. De nombreux Crustacés d'un rose pâle, ressemblant à des crevettes, s'agitent devant le hublot. Ils se terrent brusquement dans la vase en soulevant de petits nuages. Il est facile d'imaginer que de plus gros animaux peuvent provoquer des courants de

turbidité et des glissements. Quant aux grumeaux de vase plus compacte, ils dévalent parfois sur la pente en creusant des gouttières. Leur incorporation dans la vase fraîchement déposée donnerait une brèche analogue à certaines brèches sédimentaires monogéniques, accompagnant les couches du Flysch.

En définitive, il me paraît intéressant de constater, en ce point, une compaction assez grande de la vase (l'une des cornières s'est coudée au contact du sol sous-marin) et de noter, entre autres faits provoqués par cette expérience, la formation de nombreux sillons parallèles tracés sur le fond par les coulées.

Ce que nous avons vu peut être réalisé d'une façon naturelle par des secousses de tremblement de terre ([3]) ou par les animaux qui hantent les fonds inclinés aux vases instables.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

([1]) Le Bathyscaphe était piloté par le Lieutenant O'Byrne.

([2]) S. Dzulynski, M. Ksiazkiewicz et Ph. H. Kuenen, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 70, n° 8, 1959, p. 1089.

([3]) N. Oulianoff, *Eclogae Helvetiae*, 53, n° 1, 1960, p. 154.

PÉDOLOGIE. — *Étude cinétique du comportement de l'anion phosphorique en présence d'un échantillon de sol particulièrement riche en hydroxyde de fer.* Note de MM. **Christian Juste** et **Jacques Delmas**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'application des données de la cinétique chimique à l'étude des interactions s'exerçant entre des éléments du sol peut permettre dans certains cas de définir la nature de ces interactions.

Le mécanisme de fixation du phosphore par les sols riches en hydroxyde de fer ou d'aluminium demeure encore assez controversé. Certains auteurs ont conclu que cette fixation pouvait être interprétée comme une synthèse de phosphates de fer, d'autres, se basant sur la pauvreté relative des sols en phosphates de fer cristallisés et sur la difficulté que présente la synthèse de ces phosphates dans les conditions naturelles, considèrent la rétention de l'anion phosphorique comme un phénomène d'adsorption. Le but de ce travail est d'essayer de préciser quelques-uns des aspects de ce problème en appliquant, à l'étude de la marche de l'adsorption d'un phosphate soluble par un échantillon d'alios, les définitions et les lois de la cinétique chimique.

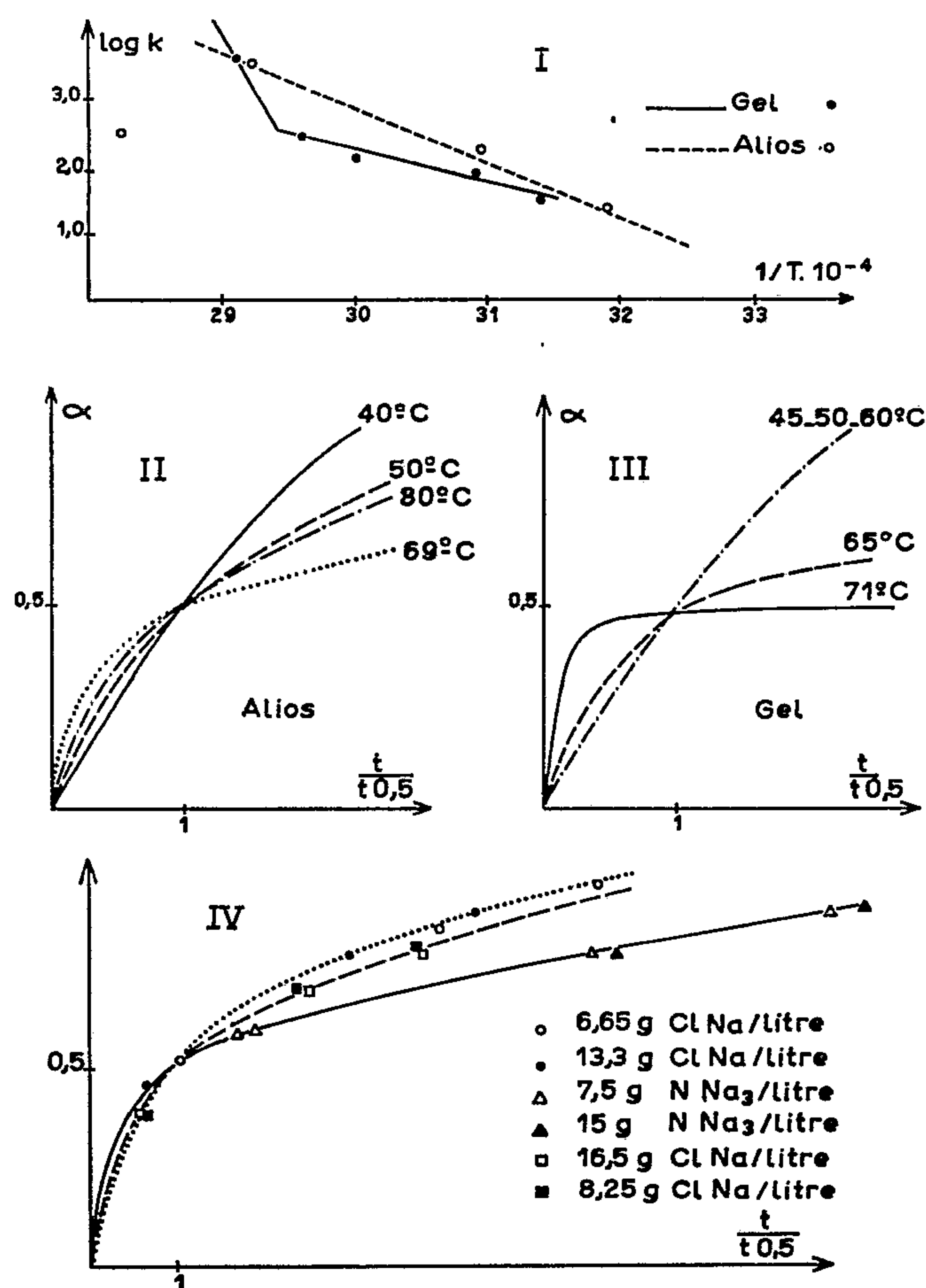
A cet effet, on a placé au contact d'échantillons d'alios des Landes une solution phosphatée, contenant en outre un inhibiteur microbien et 30 μC par litre de ^{32}P. Les échantillons ont été placés dans un bain thermostaté dont la température est définie à 0,05° C près. Au bout de temps variables, les liquides ont été filtrés rapidement sous vide partiel et l'on a mesuré leur radioactivité. Les isothermes d'adsorption apparente ont été tracées pour $t = 40$, 50, 69 et 80° C. Le même travail a été fait en remplaçant l'alios par un gel de silice et de fer débarrassé des électrolytes en excès par lavage à l'eau distillée; les isothermes d'adsorption apparente ont été tracées dans ce cas pour $t = 40$, 50, 60, 65 et 71° C.

Les vitesses et les constantes de vitesse correspondant aux diverses températures ont été mesurées graphiquement (méthode différentielle de Van t'Hoff).

Le calcul des énergies apparentes d'activation à partir du diagramme d'Arrhénius (I) donne 23 000 cal/mole dans le cas du gel et 33 000 cal/mole dans le cas de l'alios. La simple interprétation de ces résultats en cinétique homogène montre qu'on a affaire avant tout à des phénomènes chimiques, la plupart des réactions chimiques ayant une énergie d'activation voisine de 25 000 cal/mole. On peut noter que le brusque changement de pente de la courbe $\log k = f(1/T)$ témoigne de l'existence de deux phénomènes différents dans le cas de l'adsorption de phosphore par le gel, l'augmen-

tation sensible de l'énergie apparente d'activation aux environs de 65-70° pouvant être attribuée à l'accélération de la dissolution des composés de fer et de phosphore qui prennent naissance au cours de la réaction.

L'énergie d'activation plus importante caractérisant l'adsorption de phosphore par l'alios semble liée aux concentrations en cations autres que le fer qui préexistent dans l'échantillon et qui contribuent à limiter le passage en phase fluide des produits de la réaction.



En cinétique hétérogène, on a représenté les isothermes d'adsorption apparente de phosphore dans un système de coordonnées réduites, le temps conventionnel choisi $t_{0,5}$ étant celui correspondant au temps de demi-réaction.

Dans le cas de l'alios (II), l'augmentation de T entraîne une déformation sensible des isothermes; si l'on admet que les facteurs perturbateurs, dimension des particules et distribution granulométrique, demeurent les mêmes, on peut attribuer cette modification de la forme des courbes à la formation de produits solides qui limitent la progression de l'interface réactionnel vers l'intérieur des granules.

A 80° C, la courbe d'adsorption est moins déformée qu'à 69° C car il apparaît vraisemblablement à cette température des forces de liaison comparables à celles qui existent dans un cristal et qui limitent la désorption de phosphore. Dans le cas du gel (III), ce n'est qu'à partir de 65° C que la diffusion intervient comme facteur limitant de la réaction d'interface.

Le tableau IV représente l'action de concentrations variables de cations de nature différente sur la forme des courbes d'adsorption à 63° C. L'élévation de la concentration en sodium et, d'une manière moins intense, celle de la concentration en potassium, augmentent l'adsorption apparente de phosphore par l'alios, sans toutefois modifier la forme des courbes. On peut donc dire que l'addition de sodium et, dans une moindre mesure, celle de potassium, se traduisent par un accroissement de la diffusion du réactif, à la fois dans le sens liquide → solide et solide → liquide, accroissement vraisemblablement en liaison avec la nature plus dispersante des cations introduits vis-à-vis de l'hydroxyde de fer, dont la précipitation à la surface du solide limite la progression de l'interface réactionnel.

Conclusion. — La cinétique homogène ne suffit pas à expliquer correctement les faits observés, la cinétique hétérogène conduit à des résultats plus précis; elle montre que la fixation de phosphore par l'échantillon de sol particulier considéré correspond à une réaction chimique dont la vitesse réelle est masquée par la formation de produits solides qui freinent le passage de la phase fluide vers l'intérieur des granules solides. La modification de la constante de diffusion semble dépendre essentiellement de la concentration en cations et de la nature plus ou moins dispersante de ceux-ci vis-à-vis de l'hydroxyde de fer.

(1) R. Blanchet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1028.
(2) Gastuche, Delmon et Vielvoye, *Bull. Soc. Chim.*, janvier 1960, p. 60.
(3) E. O. Huffmann et Deming, *Soil Science*, 8-15, July 1960.
(4) H. Laudelout et J. P. Eeckmann, *La stabilité chimique des suspensions d'argile saturée par l'ion hydrogène*, Congrès de Hambourg, 24-31 août 1958.

(*I. N. R. A., Centre de Recherches agronomiques du Sud-Ouest, Station d'Agronomie, Domaine de la Grande Ferrade, Pont de la Maye, Gironde.*)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Nature exacte des faisceaux conducteurs dans les phyllodes décurrents des* Acacia. Note (*) de M. **Robert Lemesle**, présentée par M. René Souèges.

Dans les phyllodes décurrents des *Acacia*, en raison de l'aplatissement suivant le plan vertical,l e faisceau, qui occupe le bord inférieur et semble marginal, doit être considéré comme « médian ». La nervure principale est constituée en réalité par des faisceaux latéraux.

Précédemment (1), nous avons mis en évidence, chez les *Acacia* de la série « *Alatæ* », la disposition du système vasculaire des phyllodes, c'est-à-dire : une nervure principale qui s'écarte plus ou moins de la ligne médiane, puis deux autres que nous avons appelées « marginales » puisqu'elles occupent chacun des bords.

Mais si l'on tient compte de ce fait que le phyllode résulte d'un aplatissement suivant un plan vertical, on est amené à une interprétation différente en ce qui concerne la nature des deux nervures qui ne sont marginales qu'en apparence : le faisceau, qui suit le bord inférieur et se continue tout le long de la portion décurrente, doit être considéré comme « dorsal » ou « médian » ; celui qui se trouve sur le bord supérieur devient le faisceau « ventral ».

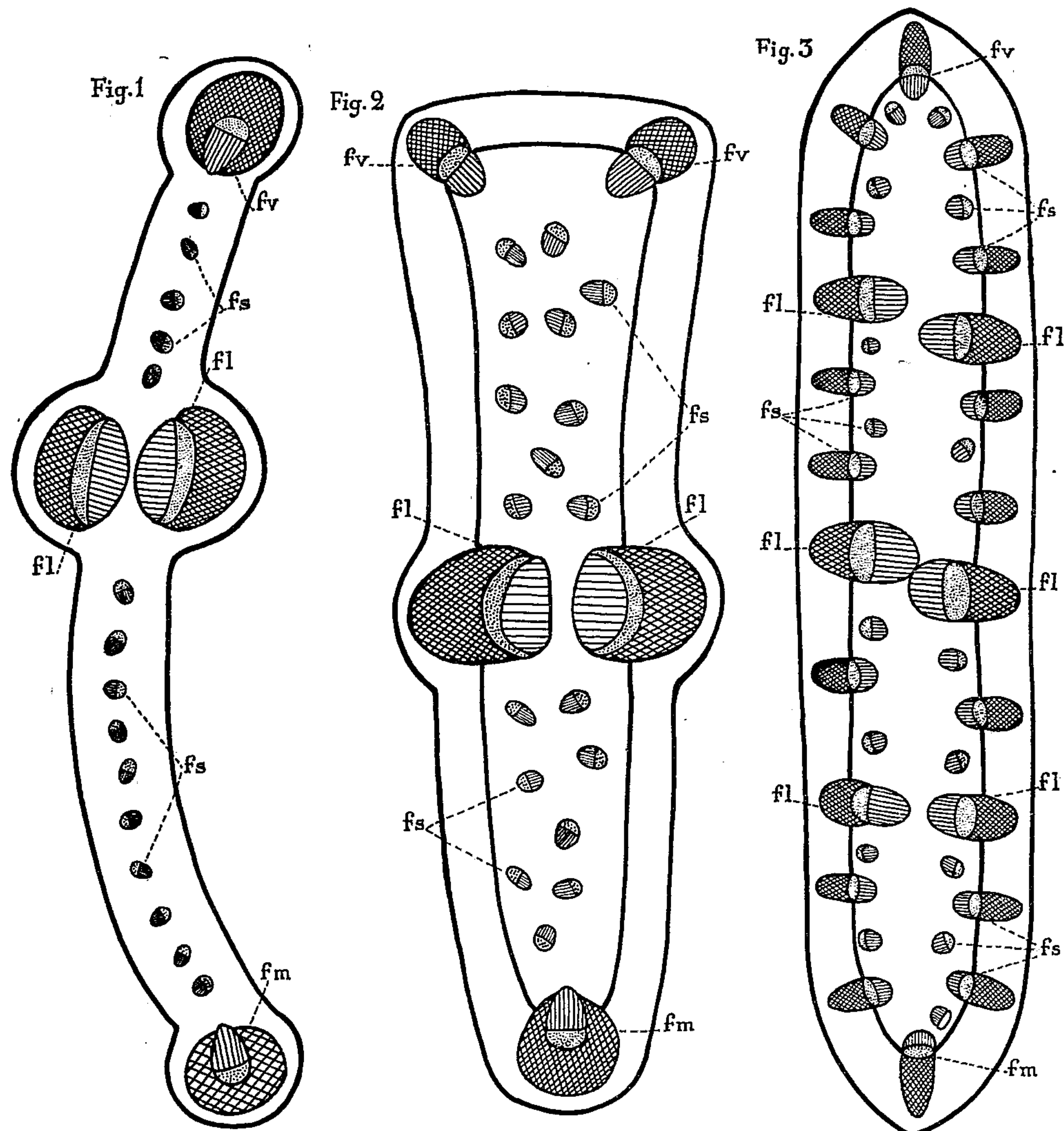
Chez l'*Acacia stenoptera* Benth., nous avons signalé que le bord supérieur tronqué et aplati, est parcouru par deux faisceaux orientés obliquement par rapport au plan de la lame; pour la même raison, ces faisceaux sont véritablement « marginaux ».

Quant à la nervure la plus importante, elle se compose de deux faisceaux plus volumineux qui sont alors « latéraux ».

Nous examinerons maintenant l'*Acacia triptera* Benth. classé dans la série « *Continuæ* ». Cette espèce originaire du Queensland se distingue par les phyllodes tristiques, décurrents, mais sans former sur la tige des ailes continues. Ces phyllodes possèdent trois nervures principales; la plus importante suit à peu près la ligne médiane de la lame; les deux autres sont situées entre la précédente et chacun des bords. Chacune d'elles se compose de deux faisceaux qu'on doit considérer ici encore comme « latéraux ». Leur liber s'appuie sur un gros cordon fibreux; assez souvent, leurs pointes ligneuses ne sont pas disposées exactement l'une en face de l'autre, contrairement à ce que nous avons observé chez les espèces de la série « *Alatæ* ».

Nous remarquons, d'autre part, à la périphérie de la zone centrale du phyllode, l'existence de nombreux faisceaux secondaires, sensiblement plus petits; ils sont situés, les uns en dedans des cordons fibreux de la région chlorophyllienne, les autres dans leur intervalle.

Quant aux faisceaux qui suivent chacun des bords, l'un « médian », l'autre « ventral », ils ne se distinguent pas ici, par leurs dimensions, des petits faisceaux secondaires.



Coupes de portions libres de phyllodes chez les *Acacia alata* (*fig.* 1), *A. stenoptera* (*fig.* 2), *A. triptera* (*fig.* 3). *fm*, faisceau médian; *fv*, faisceaux qui suivent le bord ventral, marginaux chez l'*A. stenoptera*; *fl*, faisceaux latéraux; *fs*, faisceaux des nervures secondaires.

En résumé, chez ces *Acacia* à phyllodes décurrents, en raison de l'aplatissement de la lame suivant le plan vertical, la nature des nervures est la suivante : le faisceau qui court le long du bord inférieur doit être considéré comme « dorsal » ou « médian »; celui qui occupe le bord opposé est « ventral ». Chez l'*A. stenoptera*, les deux faisceaux situés de chaque côté du bord supérieur tronqué deviennent « marginaux ». Quant aux nervures les plus importantes, elles se composent toujours de deux faisceaux latéraux.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1401.

ZOOLOGIE. — *Les* Phyllocolidæ *Delamare et Laubier, Copépodes parasites d'Annélides Polychètes Phyllodocides, et leurs rapports avec les Copépodes Annélidicoles.* Note (*) de MM. **Claude Delamare-Deboutteville** et **Lucien Laubier**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une précédente Note, nous avons décrit en Méditerranée ([1]) une famille nouvelle de Copépodes, parasites des Polychètes *Phyllodoce* Savigny et *Eulalia* Savigny, pour recevoir l'espèce *Phyllocola petiti* Delamare et Laubier.

Les Copépodes parasites très déformés d'Annélides se rattachent presque tous à la famille relativement nombreuse des *Herpyllobiidæ* Hansen, tous parasites de Polychètes *Polynoidæ* à l'exception de *Rhizorhina ampeliscæ* Hansen 1892 trouvé sur un Amphipode. Les autres genres de cette famille sont : *Herpyllobius* Steenstrup et Lütken 1861 [= *Silenium* Kroyer 1863; *Hedyphanella* Leigh-Sharpe 1926 ([2]) et *Sarsilenium* Leigh-Sharpe 1926 sont, à notre sens, également synonymes de ce genre], *Eurysilenium* M. Sars 1870, *Bradophila* Levinsen 1878, *Phallusiella* Leigh-Sharpe 1926, *Eurysileniopsis* Gravier 1913 ([3]) (= *Thylacoides* Gravier 1912), *Saccopsis* Levinsen 1878, *Trophoniphila* Mc'Intosh 1885 et *Œstrella* Mc'Intosh 1885, ces deux derniers genres restant d'ailleurs d'une interprétation difficile. Ces genres possèdent tous des vulves séparées avec des sacs ovigères normalement constitués, les femelles ne portent jamais d'appendices articulés (à l'exception, sans doute, d'*Eurysileniopsis* Gravier); le système rhizoïde, inclus dans l'hôte et relativement complexe, reste toujours impair et concentré. Ces caractères suffisent à isoler cette famille du nouveau type décrit par nous.

Un deuxième ensemble de Copépodes parasites d'Annélides doit être pris en considération, bien que nous manquions encore, à bien des égards, d'informations définitives : à cet ensemble appartiennent *Xenocœloma* Caullery et Mesnil 1915 ([4]), *Aphanodomus* Wilson 1924 (= *Crypsidomus* Levinsen 1878), et *Flabellicola* Gravier 1918 ([5]). *Aphanodomus terebellæ* (Levinsen) est une forme entièrement endoparasite, appuyée sur le tube digestif de son hôte, *Amphitrite cirrata* O.-F. Müller, et dont seuls dépassent à l'extérieur les cordons ovigères de constitution normale; *Xenocœloma* C. et M. possède comme l'espèce précédente une seule vulve et des cordons ovigères normaux; une portion du corps est externe, mais Caullery et Mesnil n'ont pu mettre en évidence aucun système radiculaire, et les rapports de ce parasite avec son hôte seraient extraordinairement étroits, le tégument de l'hôte servant de tégument au parasite; l'animal est hermaphrodite. *Flabellicola* Gravier a une origine tout d'abord interne,

perce plus tard le tégument de son hôte *Flabelligera diplochaitus* (Otto), et fait partiellement hernie à l'extérieur, la partie externe émettant par une vulve unique deux cordons ovigères normaux. A l'intérieur de cette portion, Gravier a observé une vésicule contenant des spermatozoïdes, mais n'a pas constaté de spermatogenèse, de sorte qu'il admet l'existence d'un mâle inconnu. Il est regrettable qu'on manque encore presque totalement de données morphologiques modernes sur ces trois formes, mais ce que nous venons de dire montre que *Phyllocola petiti* est bien distinct, par l'ensemble de ses caractères, de ce deuxième ensemble très hétérogène.

Un dernier ensemble bien homogène comprend les formes qui ont été classées dans la famille des *Monstrillidæ* Dana 1848, que beaucoup d'auteurs modernes ont tendance à élever à un rang hiérarchique beaucoup plus haut. Il s'agit de nombreuses espèces pélagiques ou épibenthiques à l'état adulte, dont les larves, seules parasites, sont très déformées, vivant à l'intérieur des vaisseaux dorsaux de leurs hôtes (Syllidiens, Spionidiens, Serpuliens et Mollusques), et subissent des remaniements tissulaires complexes rappelant une véritable métamorphose. Le cycle et la morphologie des Monstrillides n'ont aucun rapport avec ceux de *Phyllocola;* il est cependant intéressant de remarquer certaines analogies, en particulier la présence de suçoirs pairs absorbants, qui assurent aux dépens du sang de l'hôte, la nutrition de la larve dans un cas, de l'adulte dans l'autre.

Ces quelques considérations permettent de mieux saisir la profonde originalité des *Phyllocolidæ*, dont nous proposons la diagnose qui suit :

Copépodes parasites de Polychètes (l'espèce type sur des Phyllodocides); corps entièrement externe; antennules présentes, ne disparaissant que chez la femelle adulte, deux autres paires d'appendices subsistent ventralement même chez la femelle adulte (antennes et maxillipèdes). De la bouche sort un suçoir de structure complexe plongé dans la cavité générale de l'hôte; il est formé par un court siphon traversant le tégument de l'hôte, une formation d'ancrage en forme de fer à cheval lobé (qui n'est parfaitement développée que chez l'adulte) et d'où naissent deux longs rhizoïdes nourriciers pourvus d'une musculature péristaltique. Deux vulves ovigères unies par un pont sclérifié, à structure complexe. Les œufs sont individuellement pourvus d'un pédoncule qui les rattache à un raphé central formé par leur coalescence.

Il est dommage que nous ne possédions aucun renseignement, ni sur l'anatomie, ni sur l'histologie de cette famille; nous ne pouvons pas, par exemple, savoir si la plus jeune forme rencontrée, morphologiquement identique à l'adulte, est une jeune femelle ou un adulte. L'absence de vulves ovigères à un stade si précoce n'est pas concluante.

Bien que vivant sur des hôtes analogues à ceux des *Herpyllobiidæ*, bien qu'ayant le corps à l'extérieur de l'hôte, et s'y nourrissant comme eux grâce à un système de rhizoïdes, les *Phyllocolidæ* constituent un groupement très individualisé. La persistance d'appendices chez l'adulte est un caractère phylogénétiquement primitif; mais la conformation des cordons ovigères et la complexité du système radiculaire seraient plutôt des caractères de haute spécialisation phylétique.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) CL. DELAMARE-DEBOUTTEVILLE et L. LAUBIER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2083.

(2) W.-H. LEIGH-SHARPE, *Parasitology*, 18, 1926, p. 269.

(3) CH. GRAVIER, 2e *Exped. Antarct. Franç.*, 1913, p. 26.

(4) M. CAULLERY et F. MESNIL, *Comptes rendus*, 161, 1915, p. 709.

(5) Il faut y joindre, bien qu'il parasite une Ascidie, *Gonophysema* Bresciani et Lützen 1960 (6), très original à bien des égards, en particulier hermaphrodite comme *Xenocœloma*.

(6) J. BRESCIANI et J. LÜTZEN, *Cah. Biol. Marine*, 1, 1960, p. 157.

(*Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer.*)

PHYSIOLOGIE CARDIAQUE. — *Préparation chez le Mammifère du cœur entièrement ouvert* in situ *et doué de contractions normales prolongées.* Note (*) de M. **Boris Rybak**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

Les techniques d'observation directe de l'intérieur du cœur en mouvement ([1]) devaient aboutir à maintenir le cœur entièrement ouvert et battant en place, c'est-à-dire conservant ses liaisons nerveuses. Déjà avec le cœur d'un animal poïkilotherme comme la Tortue le problème avait pu être résolu ([2]); il vient de l'être également avec le cœur d'un Mammifère, celui de Lapin. Le procédé opératoire est le suivant :

1. L'animal, de préférence maigre, est anesthésié à l'uréthane (selon la taille et surtout l'adiposité de l'animal $\#$ 5-10 g/kg, par voie sous-cutanée), hépariné à 50 mg/kg et rasé au niveau du coù et de la partie gauche du thorax.

2. On dégage les pneumogastriques et une perfusion bi-carotidienne de la tête est établie sous hypothermie légère ($\#$ 27°C) et sous une hauteur d'environ 40 cm d'eau tandis que les veines jugulaires externes sont sectionnées de façon à ne pas provoquer de surpression vasculaire. La survie des centres ventilatoires bulbaires, éprouvée en minutant la durée des mouvements thoraciques, est de l'ordre de 11 mn si la perfusion encéphalique est faite avec une solution de Tyrode oxygénée à saturation de pH 7,5 ou 8, de 40 mn avec une solution de Tyrode additionnée de perborate de sodium à environ 0,07 % (pH 7,8-8) et de 75 mn avec du sang frais hétérospécifique (de Bœuf ou mieux de Mouton) recueilli aux abattoirs sur 200 mg/l de sulfate de dextrane et perboraté à environ 0,07 % (pH 7,8-8), donc dilué, environ au 1/5e; le débit est de l'ordre de 250 ml/h.

3. L'animal est placé en décubitus ventro-latéral droit, la tête haute et son bulbe est exposé par trépanation. Si un arrêt ventilatoire se produit au moment de cette phase opératoire, il est notable que le centre cardio-modérateur reste encore généralement excitable par faradisation pendant une trentaine de minutes, ce qui indique que l'automaticité de certains centres nerveux bulbaires peut disparaître sans que l'excitabilité d'autres centres voisins soit immédiatement détruite, ce qui étend dans une certaine mesure cette distinction bien connue pour le cœur.

4. Quoi qu'il en soit — et aussitôt si le collapsus ventilatoire se produit — on procède à la thoracotomie gauche de telle façon que les sections costales définissent une cuvette thoracique qui servira ultérieurement pour maintenir le cœur plongé dans le liquide de Tyrode à l'abri de toute dessiccation.

5. Le péricarde est ouvert largement et l'apex ventriculaire est assujetti par un hameçon monté à un fil auquel est appendu un poids de 7 à 10 g suivant la taille du cœur. La perfusion coronaire est établie selon la méthode

de Langendorff en canulant toutefois vers le cœur au niveau de l'aorte *descendante* et en faisant couler lentement une solution de Tyrode oxygénée de pH 7,5 ou 8 à la température de 25 °C environ; toute surpression devant être évitée, il convient de laisser s'écouler au maximum le sang aortique, sinon il diffluerait dans la canule et, gênant l'écoulement de la solution physiologique, contrecarrerait la circulation coronaire artificielle d'où pourraient s'ensuivre l'asphyxie du myocarde et de mauvaises contractions.

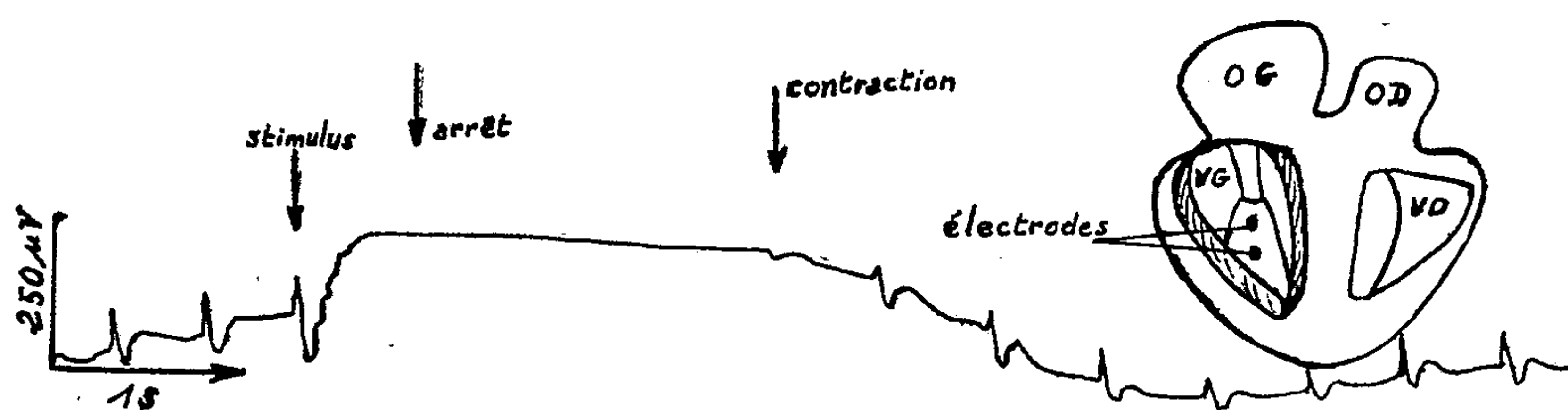


Fig. 1.

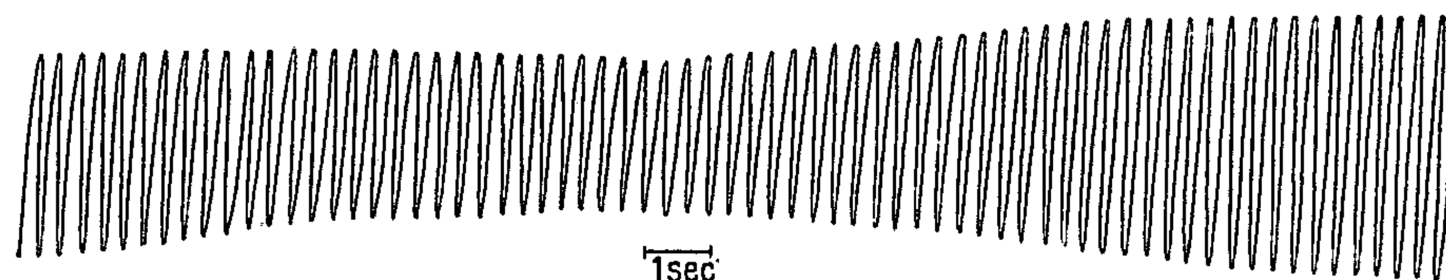


Fig. 2.

6. La masse pulmonaire est éliminée après ligature ou non du tronc vasculaire et l'on procède alors à l'ouverture totale du cœur soit par la face postérieure comme cela a été précédemment décrit (3) soit même par la face antérieure, l'expérience ayant montré qu'en pratiquant des sections rasant de part et d'autre le septum interventriculaire, la préparation cardiaque maintient des contractions automatiques et régulières prolongées. Quelle que soit la face ouverte, il faut de toute nécessité placer le cœur sous tension de poids, soit : *a.* 7 à 10 g au niveau de l'angle défini par chaque section ventriculaire; *b.* 2 × 2 g ou 2 × 4 g pour les oreillettes gauche et droite et en disposant ces charges de façon à maintenir ces structures auriculaires convenablement étalées. Le débit de perfusion est réglé à environ 10 l/h et la température de la zone cardiaque est maintenue vers 37 °C à l'aide d'une lampe d'éclairage et du liquide de Tyrode à destination coronarienne.

Avec un tel montage il a été possible de maintenir pendant 6 h le cœur entièrement ouvert par voie postérieure à un rythme sinusal de 150 c/mn sans aucune dissociation auriculo-ventriculaire.

La figure 1 montre l'aspect de l'électrocardiogramme endocavitaire *direct* pris par dérivation bipolaire de contact (électrodes de platine) au niveau des muscles papillaires du ventricule gauche; on y lit aisément

l'effet de la stimulation vagale droite produite dans les conditions suivantes : 9 V; 50 c/s; largeur des impulsions : 20 ms.

La figure 2 montre l'aspect du mécanogramme du muscle papillaire postérieur gauche obtenu par branchement direct des cordages tendineux, séparés de leurs attaches mitrales, sur un stylet léger adapté à un cylindre de Marey.

La traction de l'endocarde ventriculaire produit généralement une bradycardie soudaine associée à une dysrythmie transitoire; il n'a pas encore pu être défini s'il s'agissait d'un phénomène réflexe mobilisant quelque barorécepteur ou s'il s'agissait d'une perturbation soit de la conduction soit des tensions mécaniques dont j'ai montré à diverses reprises, et ici même, que leur importance dépasse largement le cadre de la loi de Starling.

Ainsi, pour la première fois, il est possible chez le Mammifère et pendant plusieurs heures d'étudier directement et totalement la physiologie de l'intérieur du cœur avec ses mouvements sinusaux et dont les connexions nerveuses sont conservées.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) B. Rybak, *A Medicina Contemporânea*, 76, n° 7, 1958, p. 295-337.
(2) B. Rybak, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1905.
(3) B. Rybak et H. Cortot, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 967.

(*Zoophysiologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude fonctionnelle de l'influence des gonades sur la cortico-surrénale.* Note (*) de M. **Edvart Sakiz**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous montrons dans ce travail les relations étroites de la fonction surrénalienne avec les gonades : la castration agit en sens opposé chez le mâle et chez la femelle. L'évolution parallèle de la fonction surrénalienne, chez le mâle et la femelle impubères, est suivie d'une évolution divergente dès l'apparition de la fonction sexuelle.

Le rapport de R. Courrier, M. Baclesse et M. Marois ([1]) donne une revue d'ensemble sur les relations qui existent entre les gonades et la cortico-surrénale. Les modifications morphologiques de la surrénale sous l'influence des glandes sexuelles sont bien connues. Mais on s'est souvent posé la question de leur valeur fonctionnelle. Dans deux Notes précédentes ([2]), ([3]), nous avons abordé, d'un point de vue fonctionnel, le problème du dimorphisme sexuel surrénalien chez le Rat et la Souris.

Nous nous proposons, dans ce travail, d'étudier, en réponse à une stimulation adrénocorticotrope endogène : 1° l'action du sexe et de la castration sur le poids de la surrénale et sur le taux des corticostéroïdes plasmatiques chez le Rat; 2° l'action de l'âge et du sexe sur le poids de la surrénale et sur le taux des corticostéroïdes surrénaliens chez la Souris.

Matériel et méthode. — *Animaux.* — Nous avons utilisé 40 rats, mâles et femelles, de la souche Wistar, d'un poids de 190 à 220 g et 60 souris, mâles et femelles, de la souche Swiss. Les souris sont de trois âges différents : 15, 25 et 40 jours.

Intervention. — Une partie des rats ont subi une castration bilatérale. Les autres ont subi un traumatisme identique, mais sans castration.

Procédé d'agression (« stress »). — Nous avons utilisé l'agression à l'éther. Les animaux sont placés 2 mn sous une cloche avec un tampon d'éther. 11 mn après le début de l'agression, on procède aux prélèvements. Les rats sont anesthésiés avant la ponction aortique abdominale et les souris sont sacrifiées par décapitation ([4]).

Dosage des corticostéroïdes plasmatiques et surrénaliens. — Méthode fluorométrique décrite par R. Guillemin et ses collaborateurs ([4]), ([5]).

Analyse statistique. — Nous avons utilisé l'analyse de variance. Les expériences sont organisées en « factorielle », surtout pour mettre en évidence l'interaction, c'est-à-dire l'influence réciproque des facteurs. Pour l'étude des effets principaux, on utilise les coefficients « polynomiaux ». Pour l'analyse des effets simples, on calcule la plus petite différence significative, et l'on cherche à voir si la différence entre deux moyennes dépasse, en valeur absolue, cette valeur significative.

Résultats. — 1. *Sexe et castration* (Rat). — Le tableau suivant résume l'expérience, ses résultats et leur analyse statistiques. (tableau I).

Poids des surrénales. — L'interaction entre le sexe et la castration n'est pas significative : dans les conditions de cette expérience la castration ne modifie le poids de la surrénale ni chez le mâle, ni chez la femelle. Il y a, par contre, une différence hautement significative entre le poids surrénalien des femelles et celui des mâles.

Corticostéroïdes plasmatiques. — L'interaction est hautement significative : la castration agit inversement chez le mâle et chez la femelle; il y a diminution de la réponse fonctionnelle chez la femelle castrée par rapport à la femelle normale, élévation chez le mâle castré par rapport au mâle normal. L'analyse des effets simples montre : une différence hautement significative entre femelles et mâles, entre femelles et femelles castrées, entre femelles castrées et mâles castrés, et une différence significative entre mâles et mâles castrés. La castration a donc rapproché les niveaux des corticostéroïdes plasmatiques des mâles et des femelles.

2. *Age et sexe* (Souris). — Le tableau suivant résume l'expérience, ses résultats et leur analyse statistique (tableau II).

Poids des surrénales. — La première interaction entre le sexe et les âges (15 et 25 jours) n'est pas significative : le sexe ne modifie pas l'évolution du poids de la surrénale entre 15 et 25 jours. La différence entre le poids des surrénales des animaux de 25 jours et celui des animaux de 15 jours est hautement significative. Par contre, il n'y a aucune différence significative entre mâles et femelles de 15 jours, ainsi qu'entre mâles et femelles de 25 jours.

La deuxième interaction est significative : l'évolution du poids de la surrénale, entre 25 et 40 jours d'âge, ne se fait pas de la même manière chez le mâle et chez la femelle. L'étude des effets simples, par la comparaison des moyennes, montre qu'il n'y a pas une différence significative du poids surrénalien entre les mâles de 25 et de 40 jours. Chez la femelle, cette différence est hautement significative. De même, on note une différence hautement significative entre les mâles et les femelles de 40 jours.

Les corticostéroïdes surrénaliens. — L'étude statistique donne des résultats analogues : il n'y a pas de différence entre les mâles et les femelles de 15 jours. Le résultat est le même pour les animaux de 25 jours. Le sexe ne modifie pas l'augmentation de la corticostérone surrénalienne entre 15 et 25 jours d'âge.

La deuxième interaction est ici hautement significative : la différence dans l'évolution, de 25 à 40 jours, entre la femelle et le mâle, est plus marquée pour la corticostérone surrénalienne qu'elle ne l'était pour le poids de la surrénale.

Enfin, si l'on reprend le même genre de calcul en évaluant les corticostéroïdes surrénaliens en microgrammes de corticostérone par gramme de tissu, on remarque qu'il n'y a aucune différence significative, ni suivant l'âge, ni suivant le sexe entre les mâles et les femelles de 15 et 25 jours;

Tableau I - SEXE ET CASTRATION (Rat)

Rats	Nombre d'animaux	Poids du corps en g.	Poids d'une surrénale en mg.	Corticostérone plasmatique en µg %
Mâles	10	222 ± 6 *	13,39 ± 0,52 *	42,4 ± 2,6 *
Mâles castrés	10	218 ± 7	14,57 ± 0,39	57,5 ± 5,1
Femelles	10	202 ± 6	20,59 ± 0,72	98,1 ± 6,6
Femelles castrées	10	216 ± 7	20,71 ± 0,97	79,2 ± 3,6

* *erreur standard*

ANALYSE STATISTIQUE

Poids des surrénales

Source de variation	Somme des carrés	DL	Carré moyen	F
Variation totale	623	39		
Variation entre groupes	452	3	150,7	31,72
Erreur	171	36	4,75	

$F_{0,05} = 2,86$ $F_{0,01} = 4,38$

Analyse des effets principaux

Interaction sexe et castration	2,8	1	2,8	< 1
Effet de la castration	4,3	1	4,3	< 1
Effet du sexe	444,9	1	444,9	93,66

$F_{0,05} = 4,11$ $F_{0,01} = 7,39$

Corticostérone plasmatique

Source de variation	Somme des carrés	DL	Carré moyen	F
Variation totale	25868	39		
Variation entre groupes	17902	3	5967,33	26,97
Erreur	7966	36	221,28	

$F_{0,05} = 2,86$ $F_{0,01} = 4,38$

Analyse des effets principaux

Interaction sexe et castration	2890	1	2890	13,07

$F_{0,05} = 4,11$ $F_{0,01} = 7,39$

Analyse des effets simples

Comparaisons	Différence des moyennes	Seuil significatif
Femelle contre Mâle	55,7	0,05 = 13,49
Femelle castrée contre Mâle castré	21,7	
Femelle contre Femelle castrée	18,9	0,01 = 18,11
Mâle contre Mâle castré	15,1	

Tableau II AGE ET SEXE (Souris)

Souris	Nombre d'animaux	Poids des deux surrénales en mg.	Corticostérone des deux surrénales en µg.	Corticostérone en µg. par g. de tissu
Femelle 15 jours	10	2,18 ± 0,19 *	0,08 ± 0,004 *	38,51 ± 2,97 *
Femelle 25 jours	10	3,43 ± 0,21	0,14 ± 0,014	42,37 ± 5,22
Femelle 40 jours	10	4,51 ± 0,34	0,26 ± 0,018	59,19 ± 3,10
Mâle 15 jours	10	1,91 ± 0,14	0,08 ± 0,008	45,07 ± 4,24
Mâle 25 jours	10	2,91 ± 0,20	0,15 ± 0,018	49,98 ± 2,40
Mâle 40 jours	10	3,22 ± 0,18	0,13 ± 0,012	40,50 ± 3,45

* *erreur standard*

ANALYSE STATISTIQUE

Poids des surrénales

Source de variation	Somme des carrés	DL	Carré moyen	F
Variation totale	70,02	59		
Variation entre groupes	43,77	5	8,75	18,00
Erreur	26,25	54	0,486	

$F_{0,05} = 2,39$ $F_{0,01} = 3,39$

Analyse des effets principaux

Interaction I sexe et âge (15 et 25)	0,156	1	0,156	< 1
Age : 15 j. contre 25 j.	12,656	1	12,656	26,04
Interaction II sexe et âge (15-25 et 40)	2,670	1	2,670	5,49

$F_{0,05} = 4,03$ $F_{0,01} = 7,17$

Analyse des effets simples

Comparaisons	Différence des moyennes	Seuil significatif
Femelle 25 contre Femelle 40	1,08	0,05 = 0,62
Mâle 25 contre Mâle 40	0,31	0,01 = 0,83
Femelle 40 contre Mâle 40	1,29	

Corticostérone des deux surrénales

Source de variation	Somme des carrés	DL	Carré moyen	F
Variation totale	0,301	59		
Variation entre groupes	0,216	5	0,0432	27,51
Erreur	0,085	54	0,00157	

$F_{0,05} = 2,39$ $F_{0,01} = 3,39$

Analyse des effets principaux

Interaction I sexe et âge (15 et 25)	0,0002	1	0,0002	< 1
Age : 15 j. contre 25 j.	0,0366	1	0,0366	23,31
Interaction II sexe et âge (15-25 et 40)	0,0630	1	0,0630	40,14

$F_{0,05} = 4,03$ $F_{0,01} = 7,17$

Analyse des effets simples

Comparaisons	Différence des moyennes	Seuil significatif
Femelle 25 contre Femelle 40	0,12	0,05 = 0,035
Mâle 25 contre Mâle 40	0,02	0,01 = 0,047
Femelle 40 contre Mâle 40	0,13	

par contre, les femelles de 40 jours diffèrent d'une manière hautement significative des femelles de 25 jours, alors qu'il n'y a aucune différence significative entre les mâles de 40 jours et ceux de 25 jours.

Discussion et conclusions. — Ces deux expériences nous ont permis tout d'abord de mettre en parallèle un critère morphologique : le poids des surrénales, et deux critères fonctionnels : le taux des corticostéroïdes plasmatiques et surrénaliens. Dans l'expérience des rats castrés, nous avons vu qu'au bout d'un intervalle de temps assez court (13 jours), le critère morphologique ne varie pas alors que les corticostéroïdes plasmatiques expriment des différences hautement significatives. Dans l'expérience du sexe et de l'âge chez la Souris, il y a concordance entre le test morphologique et l'étude fonctionnelle. Mais la dissociation entre mâles et femelles de 40 jours, est plus marquée pour le taux des corticostéroïdes que pour le poids surrénalien.

Nous voyons également la participation étroite des gonades à la fonction surrénalienne : l'ovariectomie baisse de 20 % environ le taux des corticostéroïdes plasmatiques chez la femelle, alors que la castration augmente de 26 % environ le taux des corticostéroïdes chez le mâle. Ces expériences ne permettent pas de préciser si l'effet de la gonadectomie est spécifiquement à un niveau hypothalamique, hypophysaire ou surrénalien ou à l'un et l'autre.

Peut-on, chez la Souris, incriminer la zone X dans cette évolution divergente de la surrénale au seuil de la puberté? Cette zone n'existe ni chez le mâle ni chez la femelle de 15 jours, elle existe chez le mâle et chez la femelle de 25 jours. Mais alors qu'elle a complètement disparu chez le mâle de 40 jours, elle persiste chez la femelle de cet âge et elle est très développée. Il nous est difficile de répondre; toutes les expériences ayant trait aux relations des gonades et des surrénales, réalisées chez le Rat, animal dépourvu de zone X, ont montré des résultats analogues à ceux obtenus chez la Souris.

Nous poursuivons ce travail en administrant des hormones sexuelles aux castrats.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) R. Courrier, M. Baclesse et M. Marois, *J. Physiol.*, 45, 1953, p. 327.

(2) E. Sakiz, *C. R. Soc. Biol.*, t. 154, juin 1960.

(3) E. Sakiz, *C. R. Soc. Biol.*, t. 154, juin 1960.

(4) R. Guillemin, G. W. Clayton, J. D. Smith et H. S. Lipscomb, *Endocrin.*, 63, 1958, p. 349.

(5) R. Guillemin, G. W. Clayton, H. S. Lipscomb et J. D. Smith, *Clin. Med.*, 53, 1959, p. 830.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et endocrinologie du Collège de France.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Les cycles génitaux chez* Asterina gibbosa *de Dinard.* Note (*) de M. **Robert Delavault**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les *Asterina gibbosa* des côtes de Dinard le caractère hermaphrodite des gonades est visible périodiquement. Les animaux, au-dessous d'une certaine taille, n'expulsent certainement que du sperme, au-delà ils sont hermaphrodites fonctionnels.

L'Étoile de mer *Asterina gibbosa* est rigoureusement hermaphrodite protandre à Plymouth : Bacci [1]; dans d'autres localités elle est dotée d'un polymorphisme sexuel plus ou moins accentué : Cuénot [2], Neefs [3]. D'ailleurs Bacci [1] distingue des races sexuelles.

Contrairement à l'opinion de Cuénot [2], les hermaphrodites, du moins à Banyuls, ne deviennent pas définitivement femelles au-delà d'une certaine taille : Delavault [5]. Suivant Cognetti [6], il existe une « spermatogenèse secondaire » chez les animaux de Naples.

Cette Note précise les premières observations publiées à propos des *Asterina* de Dinard : Delavault [7].

Jusqu'à présent on n'a jamais étudié la succession chronologique de l'état des gonades d'un même animal. C'est cette méthode que j'ai utilisée, A cet effet des *Asterina* sont élevées en captivité et, chez chaque individu. les gonades sont enlevées les unes après les autres au cours d'une même année. J'ai effectué des contrôles en opérant aux mêmes époques des animaux vivant en liberté.

Au total une centaine d'individus ont été utilisés et leurs gonades étudiées sur coupes sériées.

Résultats. — *Animaux captifs.* — J'ai observé deux types de cycles génitaux :

Premier type. — Entre les mois de mai et de novembre, il est impossible de distinguer autre chose que des ovocytes. Au début de l'hiver se déclenche une vigoureuse poussée spermatogénétique en même temps que se produit un arrêt de croissance des ovocytes. Au printemps s'achève la spermatogenèse, l'expulsion du sperme se produisant en avril-mai. Désormais et jusqu'en octobre-novembre, les ovocytes vont reprendre leur croissance; la plupart d'entre eux, sinon tous, sont d'ailleurs détruits par phagocytose tandis que de nouveaux ovocytes naissent, grandissent et sont, eux aussi, presque tous phagocytés.

Deuxième type. — Entre mai et novembre, les gonades contiennent des ovocytes de toutes tailles ainsi que du tissu phagocytaire actif. En fin d'automne et surtout en hiver apparaissent des îlots de spermatogenèse disséminés parmi les ovocytes en croissance.

Au milieu du printemps, les œufs sont pondus, certains étant fécondés par le propre sperme de l'animal. Après la ponte, les gonades contiennent

des ovocytes et des spermatozoïdes résiduels qui seront rapidement éliminés par phagocytose, et, jusqu'en novembre, la plupart des nouveaux ovocytes qui apparaissent seront eux-mêmes détruits.

Animaux libres. — On y retrouve tous les aspects des cycles précédemment décrits. L'apparition des poussées mâles est simplement plus tardive. Ce décalage, d'un mois environ, tient au fait que ces animaux vivent à une température moins régulière et, en général, moins élevée que celle de l'eau des aquariums.

Parmi ces individus j'ai pu distinguer deux groupes :

1° *Les animaux dont la taille moyenne des bras s'échelonne de* 4 *à* 11 mm : Les gonades de la plupart d'entre eux présentent des aspects correspondant à ceux observés dans le premier type de cycle.

2° *Les animaux dont la longueur moyenne des bras va de* 12 *à* 20 mm : Tous ont des gonades d'aspects comparables à ceux du deuxième type de cycle.

CONCLUSION. — Avant d'atteindre une taille bien définie, les *Asterina* de Dinard n'expulsent certainement que du sperme. A cet égard elles se rapprochent donc de la race de Plymouth. Au-delà de cette taille les animaux sont hermaphrodites fonctionnels, comme les hermaphrodites « secondaires » de Naples et, certainement, de Banyuls.

La méthode chronologique adoptée a mis clairement en évidence la présence permanente d'ovocytes et le caractère périodique des poussées spermatogénétiques.

Des recherches sont actuellement en cours pour élucider le déterminisme de cette périodicité.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) *Arch. zool. ital.*, 34, 1949, p. 49-73.
(2) *Zool. Anz.*, 21, 1898, p. 273-279.
(3) *Proc. 15th. Int. Congr. Zool. Lond.*, 1959, p. 286-288.
(4) *Experientia*, 7, 1951, p. 31-32.
(5) *Vie et Milieu* (sous presse).
(6) *Rend. Acc. Naz. Linc.* (*Cl. Sc. fis. mat. nat.*), 24, 1958, p. 325-327.
(7) *Bull. Lab. marit. Dinard*, 45, 1959, p. 42-44.

(*Laboratoire de Biologie Animale, S. P. C. N., Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *L'incorporation d'adénosine tritiée dans l'ovaire du Grillon.* Note (*) de Mme **Colette Séréno** et M. **Michel Durand**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

En vue de compléter les données obtenues avec la thymidine tritiée ([1]) nous avons examiné par autoradiographie le résultat de l'incorporation d'adénosine ^3H dans l'ovaire de *Gryllus bimaculatus*.

Matériel et techniques. — Les femelles adultes de *G. bimaculatus*, anesthésiées au CO_2, reçoivent une injection abdominale de 30 μl d'adénosine ^3H ([2]), soit environ 9 μc par injection. 24 h après les ovaires sont prélevés, fixés pendant 1 h dans l'alcool acétique 3-1, à 4° C, inclus et coupés à 4 μ. Sauf indication contraire, toutes les préparations sont traitées par l'acide perchlorique froid. La localisation des acides nucléiques est effectuée à l'aide du test de Brachet. Les autoradiogrammes sont préparés suivant la technique de Ficq ([3]), par étalement d'une émulsion nucléaire liquide Ilford L_1.

Observations. — A. *Adénosine libre ou petits polynucléotides.* — Dans les préparations qui ne sont pas traitées par l'acide perchlorique froid avant le dépôt de l'émulsion, on observe, dans certaines zones, une radioactivité extrêmement intense, susceptible de voiler complètement les coupes. Elle disparaît après l'extraction acide, et peut être attribuée sinon à l'adénosine libre, sans doute largement éliminée lors des manipulations histologiques, tout au moins aux petits polynucléotides de la fraction acido-soluble. Cette radioactivité est répartie de la façon suivante : les sections du sommet des ovarioles sont modérément marquées, elles correspondent à des ovocytes jeunes au début et au cours de leur phase de grand accroissement cytoplasmique. Les sections plus postérieures, très fortement marquées, intéressent des ovocytes à la fin de cette période et tout au début de la vitellogenèse. Les ovocytes en vietllogenèse et les ovocytes mûrs ne sont que modérément marqués. Ceci peut signifier qu'avant la période d'active synthèse des protéines, l'ovocyte et les cellules folliculeuses accumulent massivement des précurseurs de l'acide ribonucléique (ARN). Toutes les observations qui suivent se rapportent à des préparations dont on a enlevé l'essentiel des formations acido-solubles par une extraction perchlorique.

B. *Les ovocytes jeunes jusqu'au début de la vitellogenèse.* — Pendant cette période les cellules folliculeuses sont petites et constituent un épithélium peu dense dans lequel sont irrégulièrement distribuées de nombreuses figures mitotiques. Cette répartition est reflétée par la radioactivité. L'extraction par la ribonucléase (RNase) montre que le marquage le plus net est associé aux noyaux ou groupes de noyaux préprophasiques, et ne dépend pas de l'ARN cytoplasmique. Contrairement à ce qui a été observé

après injection de thymidine ^{3}H ([1]), la vésicule germinative des ovocytes est nettement marquée. La radioactivité, sensible dans le suc nucléaire, est plus nette au-dessus des masses granuleuses peu colorables qui résultent de l'évolution des structures chromatiniennes prophasiques. Le marquage, encore appréciable après extraction par la RNase est pratiquement supprimé par la désoxyribonucléase (DNase). Il peut donc être en partie attribué à de l'acide désoxyribonucléique (ADN), qui à ce stade est Feulgen négatif ([1]). La radioactivité répartie de façon homogène dans le cytoplasme est due, pour l'essentiel, à l'ARN, comme le montrent les extractions enzymatiques.

Pendant la période d'accroissement cytoplasmique, on observe donc une synthèse d'ADN dans les noyaux des cellules folliculeuses en rapport avec leur activité mitotique, un « turn-over » de l'ADN des structures de la vésicule germinative (une synthèse à ce stade étant peu probable) et une synthèse de l'ARN du cytoplasme de l'ovocyte. Peu avant le début de la vitellogenèse, cette synthèse paraît plus particulièrement active dans la zone de contact entre l'ovocyte et le cytoplasme des cellules folliculeuses dont la partie profonde, intensément pyroninophile, est très fortement marquée.

C. *Les ovocytes et le follicule pendant la vitellogenèse.* — Pendant cette période, les noyaux des cellules folliculeuses s'accroissent considérablement, ne se divisent plus et se déforment. Leurs structures chromatiniennes deviennent de plus en plus intensément Feulgen positives. On peut admettre que ceci reflète une endopolyploïdisation, ou tout au moins une forte synthèse d'ADN. En effet, la radioactivité des noyaux qui atteint son intensité maximale pendant la période de vitellogenèse la plus active, ne baisse que faiblement après action de la RNase, et disparaît totalement après action de la DNase. Le marquage de la chromatine est cependant très irrégulier, comme le montre la comparaison des différents noyaux d'une même section, ou des sections de follicules à des étapes comparables de la sécrétion du vitellus. Ceci laisse supposer que dans un même noyau, la synthèse de l'ADN s'effectue par cycles successifs, chaque noyau ou petit groupe de noyaux évoluant pour son propre compte. Ces alternances de radioactivité élevée et moyenne pour des noyaux voisins ou comparables, s'estompent au moment de la formation du chorion. Leur forme est alors aplatie, leurs structures chromatiniennes sont confuses et leur radioactivité est faible. Étroitement associé à des formations Feulgen positives, le nucléole subit un accroissement et des déformations homologues à celles du noyau. Il incorpore fortement l'adénosine dans l'ARN comme le met en évidence la comparaison des coupes traitées et non traitées par la RNase. Des incorporations de courte durée permettront de préciser ultérieurement si la synthèse de l'ARN commence effectivement au niveau de cet organite. Après 24 h de contact avec le précurseur, la radioactivité nucléolaire est du même ordre que celle observée dans le

cytoplasme. La basophilie cytoplasmique des cellules folliculeuses croît en intensité tout au long de la vitellogenèse, en particulier dans la région située au contact de l'ooplasme où l'importance du marquage traduit une synthèse d'ARN particulièrement active pendant la sécrétion du vitellus. Elle tend à diminuer vers la fin de ce processus. Après extraction par la RNase on peut observer une faible radioactivité résiduelle de signification douteuse. Dans l'ensemble, la synthèse des acides nucléiques dans les cellules folliculeuses croît en intensité avec le développement de la vitellogenèse puis diminue assez brusquement, au moment où celle-ci se termine avec la mise en place du chorion. Une évolution comparable s'observe dans la trame cytoplasmique basophile de l'ovocyte, dont la radioactivité, toujours plus forte à la périphérie qu'au centre, s'accroît puis diminue. Elle n'est cependant pas entièrement attribuable à de l'ARN : réduite mais non supprimée par une extraction par la RNase, elle ne baisse fortement qu'après une extraction par la DNase. On a précédemment fait état d'observations du même ordre, après incorporation de thymidine ^{3}H, et à l'appui d'analyses chimiques mettant en évidence un ADN, ou un composé voisin, localisé dans le cytoplasme des œufs vierges ([5]). On observe également une certaine radioactivité au niveau des globules vitellins eux-mêmes. Les extractions enzymatiques et l'hydrolyse chlorhydrique de Feulgen n'en modifient pas sensiblement la disposition.

Les observations, moins nombreuses, sur la vésicule germinative ne diffèrent pas de celles effectuées pendant la période d'accroissement cytoplasmique, et laissent entendre que le noyau ovocytaire ne joue sans doute pas le rôle principal dans la synthèse des acides nucléiques ([6]).

Cette exploration rapide permet de dégager les indications suivantes :

1° L'accumulation des précurseurs de l'ARN précède la période de synthèse de ce corps dans l'ensemble des structures observées.

2° La synthèse de l'ARN cytoplasmique est la plus intense au moment où la synthèse protéique est la plus active ([7]).

3° Il se produit une accumulation discrète d'ADN dans le cytoplasme de l'ovocyte au moment où la teneur en ADN des noyaux des cellules folliculeuses paraît être la plus élevée. Une étude chronologique plus précise de ces événements est actuellement en cours.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

([1]) M. Durand, *Exp. Cell Res.*, 15, 1958, p. 257-259.
([2]) Schwarz Laboratories.
([3]) A. Ficq, *Arch. Biol.*, 66, 1955, p. 509-524.
([4]) M. Durand, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 824-826.
([5]) M. Durand, (à paraître).
([6]) J. Brachet et A. Ficq, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 431-446.
([7]) J. Jacob et J. L. Sirlin, *Chromosoma*, 10, 1959, p. 210-228.

(Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Paris et Laboratoire de Physique atomique et moléculaire, Collège de France.)

BIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Sur la structure du test des gastéropodes muricides.* Note de M. **Michel Petitjean**, transmise par M. Jean Wyart.

L'examen en lumière polarisée de coupes minces perpendiculaires aux surfaces, et de spectres de Debye et Scherrer, a montré que sur près de 130 espèces de *Muricidæ* (Gastéropodes Prosobranches) étudiées, 40 % environ possèdent un test formé d'une couche interne aragonitique et d'une couche externe calcitique, la présence de cette dernière couche se révélant comme un caractère générique strict.

1. Notre étude a porté sur la structure microscopique et minéralogique du test chez certains Gastéropodes, Böggild [1] ayant démontré, contrairement à l'opinion des auteurs anciens, qu'il n'y avait pas *une* structure du test chez les Mollusques, mais bien *des* structures, chacune propre à une classe, voire à un groupe de familles ou même à une seule famille.

Au point de vue minéralogique, Rose [2] et Sorby [3] ont montré, chez les Meso- et Neogastropodes, groupes dans lesquels a été choisi le sujet de notre étude, qu'il peut exister deux types de tests : ou les coquilles sont uniquement aragonitiques (*Strombus, Cyprea*), ou bien elles comportent en outre une couche externe calcitique (*Nucella lapillus*).

Dans les deux cas, la couche aragonitique — que, suivant la terminologie récente de Kessel [4], nous appellerons *Ostracum* — a la même architecture, exactement décrite par de Bournon [5] et précisée par Gray [6], descriptions n'ayant reçu depuis que des corrections mineures. La couche externe calcitique, quand elle existe, sera ici nommée *Cortex*, conformément aux vues de Drouet [7] et de Deshayes [8], ce terme ne préjugeant pas de l'architecture de la couche, contrairement à celui de « couche de prismes », généralement faux chez les Gastéropodes.

2. *Méthodes.* — La présence d'un cortex calcitique a été signalée par Böggild chez les *Janthinidæ*, *Scalaridæ*, certains *Littorinidæ*, *Fusidæ* et *Purpuridæ*. Nous avons choisi d'étudier cette dernière famille à cause de la variété des structures présentée par les différents genres et espèces, et constatable déjà par l'examen sommaire des espèces de nos côtes, telles que *Nucella lapillus*, *Murex brandaris* et *Ocenebra erinaceus*. Böggild pensait d'ailleurs que la présence du cortex n'a aucune valeur systématique et semble l'effet du hasard. Carpenter [9], [10] lui, pensait qu'une diversité *reconnaissable* et *constante* est un caractère, indicateur à un très haut degré des affinités. Nous avons donc profité de notre étude pour tenter de trancher ce problème.

Nous avons pu disposer de nombreux échantillons grâce aux réserves du Museum National d'Histoire naturelle. La détermination exacte des espèces étant plus facile dans les tribus des *Purpurinæ* et des *Rapaninæ*,

nous avons entrepris d'abord le dépouillement de ces tribus où nous avons pu examiner à ce jour près de 130 espèces.

Dans chaque échantillon, nous avons fait des plaques minces, perpendiculaires aux surfaces externe et interne, et orientées soit orthogonalement aux lignes de croissance (coupes longitudinales), soit parallèlement à ces lignes (coupes transversales). Ces plaques minces ont été examinées en lumière polarisée parallèle et convergente, sur toute leur surface. Nous avons alors pu sans peine distinguer des espèces strictement aragonitiques, celles à cortex calcitique, celui-ci se présentant comme une couche à structure cristalline nette, avec des zones d'extinction franche, absolument distincte de la couche aragonitique sous-jacente. Cette détermination a été ensuite vérifiée aux rayons X.

Chaque fois que l'observation microscopique laissait supposer la présence d'un cortex, celui-ci a été, sur l'échantillon étudié, séparé par fraisage de son support aragonitique, conservé par ailleurs. Les deux parties ont été broyées séparément et soumises à l'action des rayons X, dans les mêmes conditions d'expérience, pour en obtenir un spectre de Debye et Scherrer, identifiant formellement la nature du minéral.

Les rayons X ont toujours confirmé les observations microscopiques.

3. *Résultats.* — Nous avons pu ainsi dresser pour les *Purpurinæ* et les *Rapaninæ* une liste des espèces à cortex. Or, dans ces groupes, ces espèces sont bien plus nombreuses qu'on ne le croyait. Nous avons en effet trouvé un cortex dans environ 40 % des cas. Toutefois, dans la tribu des *Muricinæ*, dont l'étude n'est pas encore terminée, le pourcentage des espèces à cortex semble plus faible.

Les observations ainsi faites montrent par ailleurs que la présence d'un cortex est liée à la systématique de la famille. En adoptant la classification des genres de Wenz (ou celle équivalente des sous-genres de Thiele), nous constatons la présence ou l'absence du cortex dans toutes les espèces d'un même genre. Les genres se classent ainsi : 1° genres à coquilles entièrement aragonitiques, donc sans cortex : *Purpura* Brugière, *Drupa* (Bolten) Röding, *Jopas* H. et A. Adams (y compris le sous-genre *Vexilla* Swainson); *Pinaxia* H. et A. Adams, *Mancinella* Link (*sensu stricto*), *Haustrum* Perry (y compris le sous-genre *Lepsiella* Iredale); 2° genres pourvus d'un cortex : *Thais* (Bolten) Röding (y compris les sous-genres *Stramonita* Schumacher, *Cymia* Mörsch, *Trochia* Swainson et *Thaisella* Clench), *Nucella* (Bolten) Röding (y compris les sous-genres *Acanthina* Fischer et Waldheim et *Acanthinucella* Cooke), *Rapana* Schumacher (y compris les sous-genres *Chorus* Gray, *Forreria* Jousseaume et *Xanthochorus* Fischer), *Concholepas* Lamarck.

Ce caractère générique du cortex paraît absolument strict. Nos observations recoupent en cela un certain nombre d'autres critères (en particulier les caractères radulaires de Cooke et les observations de Clench).

Sur l'ensemble des deux tribus étudiées (près de 130 espèces), nous n'avons trouvé que trois exceptions apparentes qui se sont révélées en fait comme des erreurs de classification déjà signalées par de bons auteurs.

Quand nous aurons fini l'étude de la tribu des *Muricinæ*, nous comptons chercher : 1° si la cristallisation du cortex se fait suivant des directions en rapports de symétrie constants avec l'architecture du test; 2° si le cortex, par sa structure fine, son importance relative et la forme de sa surface de séparation avec l'ostracum aragonitique, peut fournir des caractères spécifiques.

(1) *Kong. Danske Vidensk. Selks. Skrif. Copenh.*, 9e série, 2, 1930, p. 235.
(2) *Abhandl. König. Akad. Wissenchaft*, Berlin, 5e série, 46 (1), 1858, p. 63.
(3) *Proc. Geol. Soc.*, in *Quart. J. Geol. Soc. London*, 35, 1879, p. 56.
(4) *Z. morph. und Okol. der Tiere*, 27, 1933, p. 129.
(5) *Traité de Minéralogie, étude de la chaux carbonatée...*, Londres, 1808.
(6) *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 123, 1833, p. 789.
(7) *Revue et Magasin de Zool.*, 2e série, 4, 1852, p. 373 et 375.
(8) *Annales des Sciences naturelles*, 15, 1828, p. 263 et 432.
(9) *Rep. Brit. Assoc. for. Adv. Sc.*, 14e Rep., 1845, p. 1.
(10) *Rep. Brit. Assoc. for Adv. Sc.*, 17e Rep., 1848, p. 93.

(*Laboratoire de Biologie marine et de Malacologie, École Pratique des Hautes Études, Paris.*)

PHARMACOLOGIE. — *Modifications par la réserpine de la symptomatologie de crises convulsives provoquées chez le Lapin. Étude des paralysants neuro-musculaires.* Note de M. **Jean Reuse**, présentée par M. Léon Binet.

L'aggravation par la réserpine de la symptomatologie des crises convulsives provoquées chez le Lapin par l'électrochoc par l'adrénaline, soit de pentatétrazol, soit de bémégride, est une conséquence des actions centrales et périphériques de l'alcaloïde du Rauwolfia.

Le lapin non anesthésié, recevant un choc électrique transcérébral supramaximal, ou une dose adéquate de pentétrazol (20 mg/kg) ou de bémégride (7 mg/kg) par voie veineuse, présente une crise convulsive tonico-clonique, avec apnée transitoire et des modifications cardio-vasculaires concomittantes comportant une chute initiale brève de la tension suivie d'une hypertension importante et plus longue.

Le lapin traité par la réserpine (par exemple 0,5 à 1 mg/kg par voie veineuse 24 h avant l'expérience) soumis aux mêmes crises convulsives, présente un choc musculaire essentiellement tonique, une apnée parfois prolongée et souvent définitive, une chute tensionnelle brusque et importante avec arrêt cardiaque suivi de bradycardie, réversible lorsque la respiration reprend mais qui, généralement, se maintient jusqu'à la mort, par arrêt cardiaque lorsque l'apnée est totale ([1]), ([2]).

Si le lapin réserpiné est ventilé artificiellement, la symptomatologie lors d'une convulsion reste inchangée, à l'exception du fait que les effets respiratoires et circulatoires sont réversibles, et que jamais l'animal ne meurt. Chute de tension et apnée trop prolongées entraînent, par conséquent, un cercle vicieux, cause de la mort de l'animal ([2]), ([3]).

Si le lapin réserpiné est traité par l'atropine (ou subit une bivagotomie cervicale), les phénomènes respiratoires et moteurs lors d'une crise convulsive restent inchangés, mais la réponse circulatoire se caractérise par une élévation tensionnelle immédiate, modérée et de courte durée, suivie d'une chute tensionnelle sans bradycardie, progressive jusqu'à la mort de l'animal.

Lorsque la respiration reprend spontanément, ou sous respiration artificielle, l'hypotension secondaire est réversible ([2]), ([4]).

Il convenait d'examiner l'importance de la crise motrice en soi sur la réponse vasculaire des lapins réserpinés en l'inhibant sous respiration artificielle par l'administration, soit de gallamine (2,5 mg/kg par voie veineuse), soit de succinylcholine (2 mg/kg par voie veineuse) ([5]).

L'absence de crise motrice après paralysie neuromusculaire n'a que peu d'effet sur la réponse cardiovasculaire lors du choc chez le lapin normal,

atropiné ou non; seule la phase hypertensive a une durée légèrement plus longue. Chez le lapin réserpiné, la récupération tensionnelle après l'hypotension brusque initiale est plus rapide.

Mais la suppression de la crise motrice a une répercussion nette sur la variation tensionnelle lors du choc chez le lapin réserpiné et atropiné (ou bivagotomisé au cou). On ne constate plus l'hypotension secondaire importante et le clocher hypertensif bref initial a disparu. Dans la majorité des cas, il n'y a donc pratiquement plus de fluctuations tensionnelles lors du choc. Dans certains cas, il existe cependant une hypertension légèrement différée, d'intensité variable, mais prolongée.

Les réactions à une crise convulsive de l'animal réserpiné sont une conséquence de l'action centrale, et de l'action périphérique (interférence avec la physiologie du système orthosympathique) de l'alcaloïde du Rauwolfia.

(1) Y. Piette et J. J. Reuse, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 376.
(2) J.-J. Reuse, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1479.
(3) J.-J. Reuse et Y. Piette, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1629.
(4) J.-J. Reuse et Y. Piette, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1477.
(5) J.-J. Reuse, Séance du 5 novembre 1960 de la Société belge de Physiologie.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie, Université de Bruxelles.*)

PARASITOLOGIE. — *La germination* in vivo *des kystes de l'*Ichthyophonus (Ichthyosporidium) hoferi *Plehn et Mulsow*. Note (*) de MM. **Auguste Dorier** et **Charles Degrange**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Après l'arrivée et l'enkystement de l'*I. hoferi* dans les organes (cœur et foie) de son hôte, une germination intéressant un certain nombre de kystes se manifeste à partir du 8e jour. Malgré les réactions défensives du sujet, elle conduit à un envahissement total de l'organisme.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit l'origine des formes amiboïdes de l'*I. hoferi*, dont on peut constater la présence dans l'intestin des Salmonides d'élevage après un repas infectieux.

Malgré des recherches répétées faites sur du matériel frais ou fixé, il ne nous a pas été possible de déceler avec certitude ces formes amiboïdes lors de leur passage à travers la paroi intestinale. Mais, sur des coupes sériées nous les avons retrouvées dans le sang de la cavité ventriculaire. En outre dès la 48e heure qui suit le repas infectieux [2], on peut observer dans le muscle cardiaque des formes sphériques kystiques, immobiles, de 6 à 7 μ de diamètre, ayant les mêmes caractères nucléaires que les formes amiboïdes et provenant indubitablement de leur transformation. Ces jeunes kystes multiplient leur noyau et augmentent rapidement de volume : 18 noyaux et 16 μ de diamètre à la 72e heure; 64 noyaux et 25,5 μ à la 90e heure; environ 250 noyaux et 62 μ le 6e jour.

Chez quelques sujets fortement envahis, la mort, conséquence de cette contamination initiale, peut survenir dès le 8e jour. Sinon, alors que certains kystes continuent leur croissance et atteignent jusqu'à 200 μ de diamètre au bout d'un mois, d'autres sont à l'origine d'une infestation secondaire. Ils subissent soit une germination plasmodiale [3], soit une division interne et libèrent par rupture quelques éléments sphériques, d'aspect kystique, de 15 à 25 μ de diamètre, soit enfin, et c'est le cas le plus fréquent, une germination filamenteuse différente de celle qui a été décrite précédemment dans l'évolution des kystes, *post mortem*.

En effet dès le 8e jour, et jusqu'au 60e jour qui marque la fin de nos observations, nous avons trouvé, dans le muscle cardiaque, des kystes prolongés par un tube relativement court, simple ou peu ramifié, à paroi épaisse et souvent striée, ouvert à l'extrémité et ayant libéré tout ou partie de son contenu. Dans les cas favorables, on retrouve vers la base du tube quelques éléments sphériques, semblables à des kystes, de 12 à 17 μ de diamètre, ou parfois sur son trajet une ou deux masses ovoïdes atteignant jusqu'à 44 × 50 μ.

Ceci prouve que dans ce mode de germination, le contenu du kyste après fragmentation plus ou moins poussée s'évacue par le filament germi-

natif. D'ailleurs, souvent à proximité, voire même au contact de kystes vides, on observe des amas comprenant jusqu'à une quarantaine de kystes de faible taille dont les plus petits n'ont que 12 à 17 μ de diamètre. Ces observations concordent en grande partie avec celles que Daniel (1933) a faites sur *Clupea harengus* L.

Outre l'envahissement par ce processus de l'organe atteint, il n'est pas exclu que certains de ces éléments, à la suite des lésions causées par le cheminement du tube germinatif, puissent parvenir dans des capillaires sanguins ou dans la cavité ventriculaire. En raison de leur faible taille, ils sont susceptibles d'être transportés par le sang et de donner naissance loin de leur lieu d'origine à de nouveaux foyers ce qui contribuerait à expliquer l'infestation du corps entier de l'individu, qu'on observe au bout de quelques mois chez certains sujets.

En contre-partie, la défense de l'organisme se manifeste très tôt. Tout d'abord par une phagocytose intense, facilement observable dans la paroi intestinale et dans les branchies, pendant la période où le parasite se trouve au stade amiboïde. Lorsque les kystes sont installés dans les tissus, il se constitue autour d'eux une paroi de réaction. Dès la 72e heure, des kystes à deux ou trois noyaux situés dans le muscle cardiaque, sont souvent accompagnés d'un leucocyte. A partir du 4e jour alors qu'ils n'ont que 22 μ de diamètre, certains kystes sont déjà complètement entourés de leucocytes. Ensuite la paroi de réaction se raffermit, s'accroît et se trouve constituée par plusieurs couches de tissu conjonctif. Elle atteint 40 à 55 μ d'épaisseur vers la fin du 2e mois.

Des points de nécrose peuvent apparaître dans la paroi de réaction et entraîner la dégénérescence du kyste. Ceci dès le 30e jour. Enfin à partir du 40e jour certains kystes, bien que fortement encapsulés subissent cependant une germination plasmodiale, mais le plasmode meurt étouffé par la paroi de réaction qu'il ne parvient pas à franchir.

En résumé, deux phases de germination des kystes peuvent se succéder dans l'évolution de l'*I. hoferi*. L'une, *post mortem*, conduit, si les kystes sont ingérés par une Truite arc-en-ciel ou un Saumon de fontaine, à la formation d'amiboblastes puis de formes amiboïdes qui sont libérées dans l'intestin du sujet. Après l'arrivée et l'enkystement du parasite dans les organes (cœur, foie, etc.) une deuxième phase de germination, celle-ci *in vivo* et intéressant seulement une partie des kystes, peut se produire à partir du 8e jour. Elle conduit, malgré les réactions défensives du sujet, à un envahissement total de l'organisme par le parasite.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1940.

(2) Qui sera à l'origine de tous les temps indiqués par la suite.

(3) Celle sans doute que Neresheimer et Clodi ont observée dans la paroi de l'estomac de leurs sujets.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, rue Hébert, Grenoble.*)

PARASITOLOGIE. — *Rôle des Limacidés dans le cycle évolutif d'*Angiostrongylus vasorum (*Baillet*, 1866). Note de M. **Jean Guilhon**, présentée par M. Clément Bressou.

Au moins deux espèces de Limacidés du genre *Arion* L. jouent le rôle d'hôte intermédiaire dans le cycle évolutif d'*Angiostrongylus vasorum*.

Angiostrongylus vasorum a été observé pour la première fois par Serres ([1]), le 17 mai 1853, dans l'oreillette et le ventricule droits d'un chien mort, subitement, à l'École Nationale Vétérinaire de Toulouse. Baillet le décrit en 1866 ([2]) et lui attribue le binôme de *Strongylus vasorum*. Il fut ultérieurement introduit dans les genres *Hæmostrongylus* par Railliet et Henry (1907) et *Angiostrongylus* par Kamensky (1905).

Malgré la fréquence de l'affection qu'il provoque dans le Sud-Ouest de la France et les excellents travaux effectués par Laulanié ([3]), Railliet et Cadiot ([4]), Cuillé et Darraspen ([5]), son cycle évolutif n'a pu être précisé.

Des circonstances récentes nous ont donné l'occasion de combler cette lacune. Sollicité pour donner notre opinion sur les dispositions à prendre pour faire régresser et si possible disparaître l'Angiostrongylose dans deux élevages canins (Basses-Pyrénées), nous fûmes d'emblée frappé par l'abondance des limaces (juillet 1959) dans les allées d'un parc où se trouvaient, en liberté, les chiens (Teckels) qui ont payé le plus lourd tribut à la maladie, depuis plusieurs années. En revanche dans un deuxième chenil (Bleus de Gascogne), très voisin, elles étaient apparemment moins nombreuses.

Une première enquête coproscopique précisa que les Teckels étaient contaminés dans la proportion de 80 %, les Bleus de Gascogne dans celle de 30 %. Nous avons alors supposé que les limaces étaient peut-être l'hôte intermédiaire recherché depuis si longtemps (1884), sans succès.

Pour vérifier cette hypothèse et éviter toutes erreurs d'interprétation nous avons fait ingérer à trois chiens nés à Alfort ou à Paris, loin de la zone contaminée, des limaces appartenant au genre *Arion* L. recueillies aux mois de mai et septembre 1960, dans le parc de la propriété préalablement visitée.

Le sujet le plus jeune, un berger allemand mâle, âgé de 4 mois, né à l'École Vétérinaire d'Alfort, a ingéré, librement, 25 limaces mélangées à quelques menus morceaux de viande, les 25, 27 et 28 mai 1960. Le 8 juin il mourait d'une virose contractée accidentellement, c'est-à-dire 14 jours après le repas présumé infestant. Son autopsie très minutieuse n'a permis de découvrir aucun élément identifiable à un quelconque stade évolutif d'*Angiostrongylus vasorum*.

Un deuxième sujet, fox croisé, âgé de 3 ans, de petite taille (5,500 kg), né à Paris (12e arrondissement) a reçu 14 limaces en trois prises

(12, 13 et 14 septembre 1960). Après avoir présenté des signes de dyspnée, d'essouflement et d'amaigrissement, durant une dizaine de jours, il succombait le 31 octobre, c'est-à-dire 48 jours après la première absorption de limaces. A l'autopsie 299 fins Nématodes rougeâtres, de tailles différentes (14 à 20 mm de longueur), furent trouvés dans le cœur droit et surtout à l'entrée de l'artère pulmonaire dilatée.

Nous les avons identifiés, sans aucun doute possible, à l'espèce *Angiostrongylus vasorum* (Baillet, 1866). Un examen plus minutieux des parasites a permis de décompter 93 mâles dont 83 immatures et 196 femelles dont 11 immatures. Les poumons infiltrés, rouge foncé, présentaient des plages claires contenant de rares œufs en voie d'incubation ou embryonnés, mais nous n'avons observé aucune larve libre ni dans le parenchyme pulmonaire, ni dans les bronches, ni dans les fèces.

Enfin une chienne Schnauzer croisée (13 kg), âgée de 20 mois, née à Paris (6e arrondissement) a ingéré en cinq prises les 10, 12, 13, 14 et 15 septembre 1960, un total de 34 limaces (6 furent vomies le 12 septembre). Elle est restée apparemment normale jusqu'au 21 octobre. Les signes cliniques d'abord discrets (quintes de toux sèche) s'aggravèrent progressivement et à partir du 31 octobre ils devinrent alarmants. Le 3 novembre des larves strongyloïdes d'*Angiostrongylus vasorum* apparaissaient en grand nombre dans les fèces (7 000 environ par gramme) et le 6 novembre nous avons trouvé la chienne morte dans l'attitude d'un calme sommeil, 55 jours après la première ingestion de limaces.

L'autopsie nous fit découvrir, exclusivement, dans le cœur droit, nettement dilaté, et dans les plus fines ramifications de l'artère pulmonaire, 1206 femelles ovigères et 615 mâles bien développés d'*Angiostrongylus vasorum*. Quelques rares exemplaires n'étaient pas arrivés à maturité sexuelle.

Enfin, nous avons observé dans tout le tractus digestif, dans les poumons, les bronches et la trachée de nombreuses larves strongyloïdes en voie d'élimination.

Conclusion. — Dans cette Note préliminaire nous apportons, pour la première fois, la preuve expérimentale de la nécessité d'au moins un hôte intermédiaire obligatoire (Limacidés du genre *Arion* L.) pour assurer, dans les conditions naturelles, le cycle évolutif d'*Angiostrongylus vasorum* (Baillet, 1866), parasite des vaisseaux du chien (6).

(1) E. SERRES, *Journal des vétérinaires du Midi*, 7, 1854, p. 70.
(2) C. BAILLET, *Nouveau dictionnaire pratique de Médecine, de Chirurgie et d'Hygiène vétérinaires*, 8, 1866, p. 587.
(3) F. LAULANIÉ, *Comptes rendus*, 94, 1882, p. 49; *Archives de Physiologie normale et pathologique*, 1884, p. 487.
(4) A. RAILLIET et P.-J. CADIOT, *C. R. Soc. Biol.*, 1892, p. 702.
(5) J. GUILLÉ et E. DARRASPEN, *Revue générale de Médecine vétérinaire*, 39, 1930, p. 625-639, 694-710 et 753-765.
(6) Ces recherches furent effectuées avec la collaboration technique de Mlle Renée Barnabé.

(*Laboratoire de Parasitologie, École Nationale Vétérinaire d'Alfort.*)

CANCÉROLOGIE. — *Fréquence des lymphosarcomes thymiques dans la descendance de souris* RF *irradiées avant l'accouplement* (¹). Note (*) de MM. **Charles Gosse**, Mme **Carmen Bernard**, MM. **Claude Paoletti** et **Michel Boiron**, présentée par M. Léon Binet.

Chez l'Homme aussi bien que chez l'animal, l'irradiation totale provoque une augmentation significative des leucoses. Le phénomène est particulièrement net dans certaines souches isogènes de souris (C 57 Black, RF, etc.). Ce matériel biologique nous a permis de montrer qu'une irradiation subie par les parents *préalablement* à la fécondation, entraîne dans leur descendance une proportion nettement accrue de lymphosarcomes.

Méthode — 15 souris femelles de souche RF, âgées de 70 à 80 jours, provenant du Jackson Memorial Laboratory (Bar Harbor, Maine, U.S.A.) par l'intermédiaire du C.N.S.A.L. de Gif-sur-Yvette, reçurent *in toto* 175 ± 5 rœntgens. L'irradiation par rayons X fut effectuée dans les conditions suivantes : 220 kV, 12 mA, filtre 0,5 mm Cu-0,5 mm Al, couche de demi-absorption 1,2 mm de cuivre. Les animaux groupés dans des boites en plastique se trouvaient à 60 cm de la source. Le temps d'irradiation fut de 6 mn. Aussitôt après l'irradiation, chaque animal fut accouplé avec son frère non irradié. Du fait de la diminution de la fécondité entraînée par l'irradiation et de la sensibilité accrue de notre souche RF aux radiations ionisantes (faits non publiés) nous n'avons pu obtenir un nombre suffisant de descendants qu'à partir d'un seul de ces couples; ce couple produisit une portée de six animaux nés 25 jours après l'accouplement. A partir de cette portée, il fut possible d'obtenir huit nouvelles portées, dont cinq furent cannibalisées avant sevrage.

Les animaux des trois portées restantes furent suivis jusqu'à leur mort, sauf deux d'entre eux qui sont actuellement âgés de 14 mois.

Résultats. — Les résultats sont représentés sur le schéma.

On note :

1° que, sur 6 animaux de la première génération, 4 ont présenté un lymphosarcome thymique, apparaissant en moyenne 12 mois après la naissance. Par contre, la femelle irradiée de même que le mâle correspondant n'ont présenté aucune tumeur;

2° que, sur 17 animaux de deuxième génération parvenus au stade adulte, 15 sont morts, 9 ayant présenté un lymphosarcome thymique après des temps de latence indiqués dans le tableau suivant :

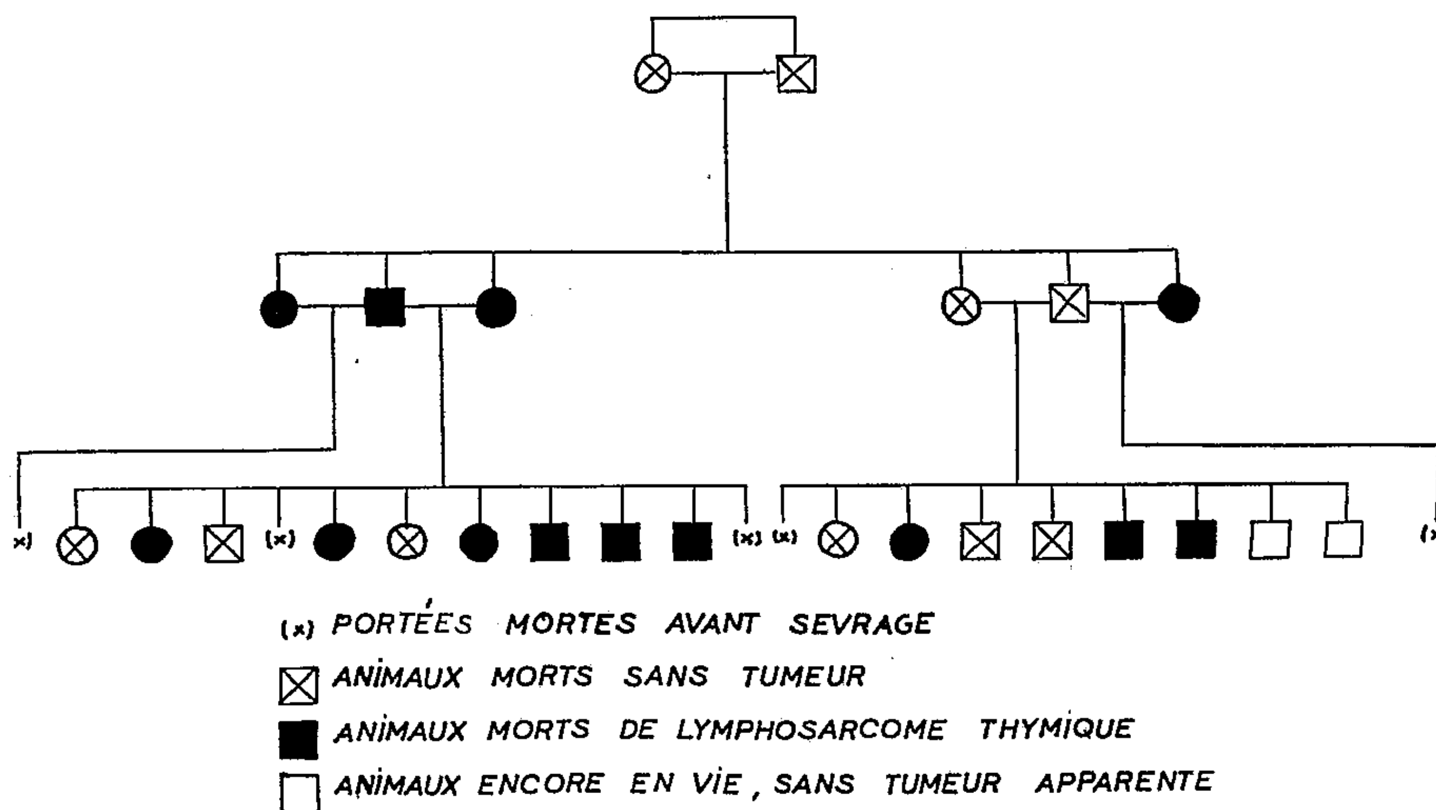
Temps de latence (mois).	Nombre de cas.	Temps de latence (mois).	Nombre de cas.
5	1	10	2
7	1	11	2
8	1	16	1
9	1		

3° que les lymphosarcomes observés se caractérisaient macroscopiquement par une volumineuse tumeur médiastinale, accompagnée d'une hypertrophie ganglionnaire généralisée et parfois d'une grosse rate. Le foie, le rein et le péritoine étaient infiltrés dans certains cas.

L'examen histologique, pratiqué chez tous les animaux, a confirmé la nature lymphosarcomateuse typique de ces tumeurs et infiltrations.

En aucun cas, nous n'avons noté d'autres tumeurs.

L'un de ces sarcomes a été greffé par voie sous-cutanée dorsale à des souriceaux RF des deux sexes. Cette greffe a pu être répétée et se trouve actuellement à son quatrième passage. L'étude histologique révèle qu'elle est exclusivement constituée de lymphoblastes malins.



Discussion. — Ces résultats semblent très significatifs.

En effet, il n'apparaît pas plus de 5 % de lymphosarcomes chez les souris de souche RF non irradiées dans notre élevage, Upton a publié des taux analogues ([2]).

On sait d'autre part que la proportion de lymphosarcomes thymiques chez des femelles RF recevant 300 r *in toto*, s élève à 43 % [Upton ([2])], et que Guérin ([3]) a observé un accroissement du taux leucémique chez des souris irradiées *in utero* et dans leur descendance.

Cependant, aucun travail n'a porté, à notre connaissance, sur la descendance de souris RF irradiées *avant accouplement*; la difficulté majeure d'une telle expérimentation réside dans la stérilisation quasi totale des parents tandis que la quantité de radiations ionisantes que nous avons administrée (175 r), relativement moins élevée, diminue nettement la fécondité des femelles, mais ne la supprime pas entièrement.

Deux hypothèses permettraient d'expliquer les faits précédents :

— Soit l'induction chez la femelle irradiée d'un facteur leucémogène, vraisemblablement de nature virale, se transmettant à la descendance par voie placentaire, par le lait ou par les déjections. L'existence de facteurs filtrables et de particules virales repérables au microscope électronique a été signalée, après irradiation, dans la souche C 57 Black par Lieberman et Kaplan [4] et dans la souche C_3H par Gross [5].

— Soit l'induction d'une mutation au niveau des cellules germinales de la mère par effet direct ou indirect des radiations.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

[1] Ce travail a pu être poursuivi grâce à l'attribution d'une bourse de la Ligue Nationale Contre le Cancer et à l'aide de la Section scientifique de l'État-Major général de la Marine. Le docteur R. Gérard-Marchant a effectué les examens histologiques et Mme A. Dutreix a effectué les irradiations.

[2] A. C. Upton, F. F. Wolff, J. Furth et J. Kimbal, *Cancer Research*, 18, 1958, p. 342.

[3] M. Guerin, *Bull. Cancer*, 45, 1958, p. 170.

[4] M. Lieberman et H. S. Kaplan, *Science*, 130, 1959, p. 387.

[5] L. Gross, B. Roswit, E. R. Mada, Y. Dreyfuss et L. A. Moore, *Cancer Research*, 19, 1959, p. 316.

(*Unité de Radiothérapie métabolique, Institut Gustave-Roussy. Villejuif, Seine.*)

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h.

R. C.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 1er août 1960.)

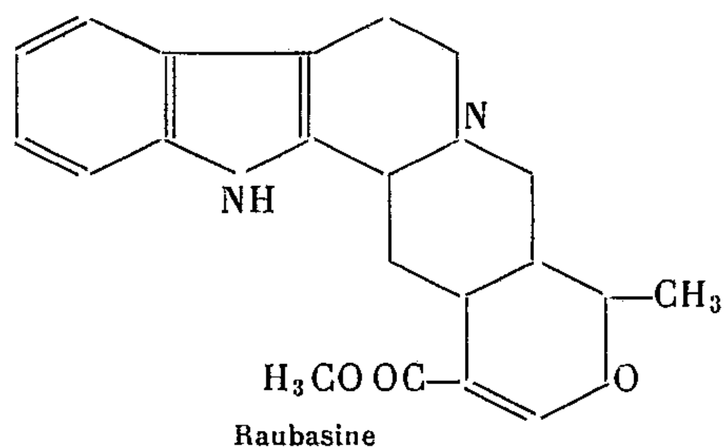
Correspondance. Ouvrages présentés.

Page 613, 5e ligne du texte, *au lieu de* M. **Joseph Pérez** adresse en hommage..., *lire* M. **Joseph Pérès** adresse en hommage....

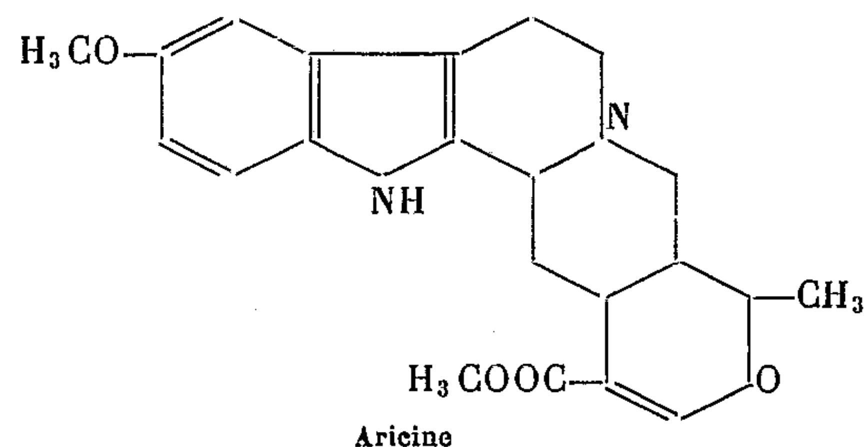
(*Comptes rendus* du 12 septembre 1960.)

Note présentée le même jour, de M. *Raymond-Hamet*, Sur les modifications de l'activité physiologique de la raubasine qui résultent de l'introduction d'un ou de deux méthoxyles dans la molécule de cet alcaloïde :

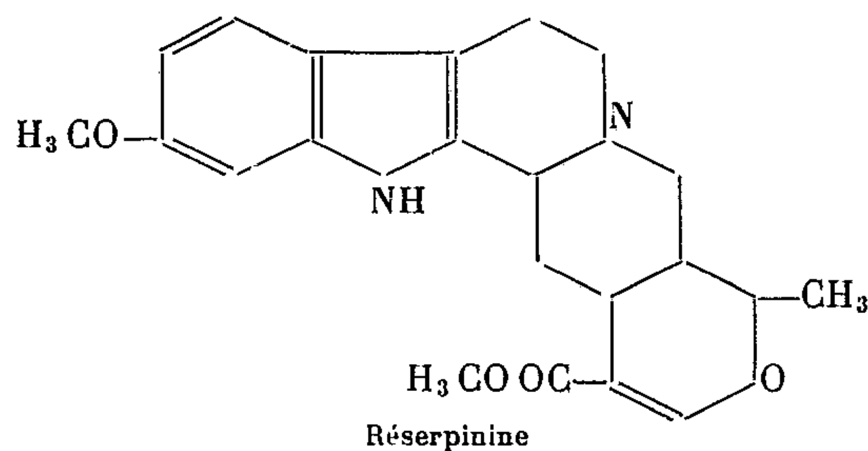
Page 1197, aux formules chimiques imprimées doivent être substituées les formules ci-dessous plus complètes :



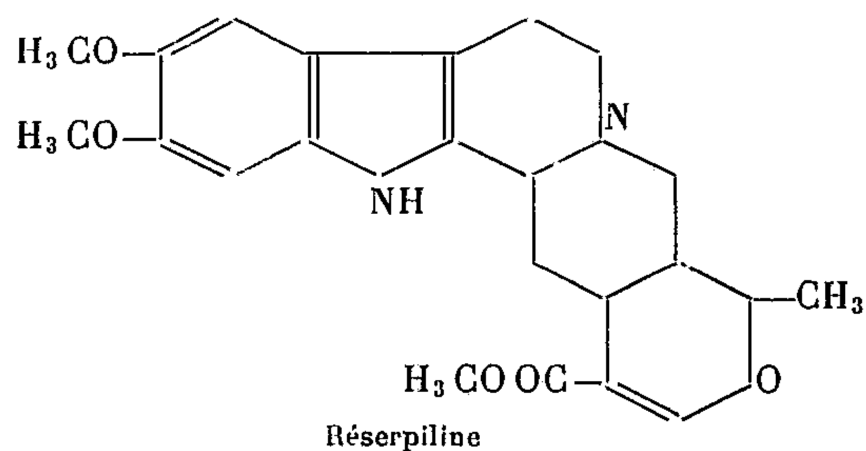
Raubasine



Aricine



Réserpinine



Réserpiline

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'OCTOBRE 1960.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Mesures de la production des mésons* K^+ *par des protons dans les noyaux*, par J. TEIGER, rapport CEA n° 1597. *Étude de la trempe et du revenu à la température ordinaire d'alliages uranium-chrome, uranium-fer et uranium-molybdène, à faible teneur en élément d'alliage*, par JEAN DELAPLACE, rapport C. E. A. n° 1399. *Réalisation d'un spectromètre à scintillations et à paires pour la détection des rayonnements* γ *d'énergie comprise entre* 2 *et* 20 MEV, par J. P. LONGEQUEUE, rapport C. E. A. n° 1400. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1960; 3 fasc. 27 cm.

International geophysical Year and Cooperation in Czechoslovakia 1957-1959. Praha, Czechoslovak Academy of sciences, 1960; 1 vol. 24 cm.

Insuficienta cardiaca, de I. ENESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 20,5 cm.

Academia republicii populare romîne. *Darvinismul si problema evolutiei in biologie. Din materialele consfatuirilor din cadrul Academiei R. P. R.* Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romine, 1960; 1 vol. 24 cm.

Id. *Opere Alese*. Vol. III, de V. BABES. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Id. Ministerul sanatatii si prevederilor sociale. Societatea stiintelor medicale. *Conferinta nationala de fiziologie, Julie* 1960. *Rezumatele communicarilor*. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne; 1 fasc. 24 cm.

Id. Institut de géologie, géophysique et géographie. *Recueil d'études géographiques concernant le territoire de la République populaire roumaine publiées à l'occasion du XIX*e *Congrès international de géographie, Stockholm* 1960. Bucarest, Éditions de l'Académie de la République populaire roumaine, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Les mammifères du Canada, par AUSTIN W. CAMERON. Illustrations de JOHN CROSBY. Ottawa, Musée national du Canada, Ministère du nord canadien et des ressources nationales, 1960; 1 fasc. 23 cm.

L'Œuvre prophylactique de l'Académie nationale de médecine depuis le centenaire de Pasteur, par ÉTIENNE CHABROL, in *La Presse médicale*. Paris, Masson, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. XCV. *Les recherches galactiques et extragalactiques et la photographie électronique*. Paris, 30 juin-3 juillet 1959. Paris, Éditions du C. N. R. S., 1960; 1 fasc. 27 cm.

Canada Department of Northern Affairs and national Resources. National Museum of Canada. *Canadian Atlantic Sea Shells*, by E. L. BOUSFIELD. Ottawa, Minister of Northern Affairs and National resources, 1960; 1 vol. 23 cm.

Faune de France. 64. *Isopodes terrestres* (première partie), par ALBERT VANDEL. Paris, Éditions Paul Lechevalier, 1960; 1 vol. 25 cm.

Mémorial des sciences mathématiques. Fasc. CXLIV; *Approximation by bounded analytic functions*, by JOSEPH LEONARD WALSH. Fasc. CXLV. *Fonctions hypergéométriques de plusieurs variables et Résolution analytique des équations algébriques générales*, par GUISEPPE BELARDINELLI. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 2 fasc. 24 cm.

A Ciba foundation symposium on Haemopoiesis cell production and its regulation. London, J. and A. Churchill, 1960; 1 vol. 21 cm.

Histoire des mathématiques. Tomes I, II et III, par JEAN-ÉTIENNE MONTUCLA. Nouveau tirage augmenté d'un avant-propos par CH. NAUX. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1960; 3 vol. 25 cm.

Récréations mathématiques, vol. I à IV, par ÉDOUARD LUCAS. Deuxième édition, nouveau tirage. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1960; 4 vol. 18,5 cm.

Exercices numériques de mécanique en vue des applications industrielles, tome I, par ANDRÉ TENOT. Préface de A. LAMOTHE. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1960; 1 vol. 22,5 cm.

Mathématiques modernes. Enseignement élémentaire, par LUCIENNE FÉLIX. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1960; 1 vol. 22,5 cm.

Géologie stratigraphique, par MAURICE GIGNOUX. Cinquième édition complétée d'un addendum, par LÉON MORET. Paris, Masson, 1960; 1 vol. 25 cm.

Dix années d'hygrophotographie, par JOSEPH SIVADJIAN. Extrait des *Ann. Biol.*, t. 36, fasc. 5-6, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Darwin's notebooks on transmutation of species. Part IV, by Sir GAVIN DE BEER. London, *Bulletin of the british Museum (Natural history) historical series*, vol. 2, n° 5, 1960; 1 fasc. 24,5 cm.

International Union for conservation of nature and natural resources. Tenth Anniversary 1948-1958, *from Fontainebleau to Athens and Delphi.* Brussels, 1958; 1 fasc. 24,5 cm.

Accademia nazionale dei XL. *Biogeografia delle isole Pelagie flora e vegetazione*, por EDOARDO ZAVATTARI E COLL. Estratto dai *Rendiconti dell'Accademia nazionale dei XL*, série IV, vol. XI (83e dalla fondazione). Roma, 1960; 1 fasc. 31,5 cm.

Institut royal des sciences naturelles de Belgique. Service de documentation de sciences naturelles. *Liste des périodiques africains de la bibliothèque.* Bruxelles, 1960; 1 fasc. 21,5 cm.

L'infection staphylococcique, par ROBERT WORMS, in *Monographies médicales.* Paris, Éditions médicales Flammarion, 1960; 1 vol. 24 cm (présenté par M. René Dujarric de la Rivière).

Ministère de l'agriculture. Jardin botanique de l'État. *Flore générale de Belgique. Spermatophytes.* Vol. III, fasc. III, par ANDRÉ LAWALRÉE. *Alchemilla,* par N. SOUGNEZ et ANDRÉ LAWALRÉE. Bruxelles, 1960; 1 fasc. 25 cm.

Academia republicii populare romîne. *Monografia geografica a republicii populare romîne.* II. Partea I. *Geografia economica pe ramuri* et *Anexe.* Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 2 vol. 30 cm.

*Accion antiblastica experimental de la dietileno-imino-*2'.5, *dipropil-oxi-*3'.6 *benzoquinona* (*E*-39), por LUIS FELIPE RAMIREZ CALDERON. Thèse. Valencia, Facultad de medicina, 1958-1959; 1 fasc. 24,5 cm.

The Royal Society its origins and founders, by Sir HAROLD HARTLEY. London, The Royal Society, 1960; 1 vol. 26 cm.

The library of the hungarian Academy of Sciences 1826-1961, by C. CSAPODI, E. MORAVEK, G. SAFRAN, M. SZENTGYÖRGYI and I. WEGER. Budapest, G. Rozsa edited, 1960; 1 vol. 22 cm.

Lietuvos T. S. R. mosklu Akademija centrine biblioteka. *Lietuvos Akademijos darbuotoju straipsniu bibliografija* 1945-1954. Vilnius, 1960; 1 vol. 20 cm.

Académie des sciences de lithuanie. Commission d'histoire des sciences naturelles et techniques. *Sur l'histoire des sciences en Lithuanie.* I. Vilnius, 1960; 1 vol. 27 cm (en langue lithuanienne).

Sclerozele pulmonare, de M. GH. LUPU, C. VELICAN, C. RACOVEANU, M. GOCIU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Biblioteca de geologie si paleontologie. VI. *Neogenul din bazinul transilvaniei*, de A. VANCEA. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Renal tubular handling and diuretic effect of mercurial diuretics. A study in the Chicken, av DAG CAMPBELL. Thèse. Uppsala, 1960; 1 extrait 22,5 cm.

A primer on water, by LUNA B. LEOPOLD, WALTER B. LANGBEIN. Washington, U. S. Government printing Office, 1960; 1 fasc. 26 cm.

A search for faint blue stars. XXI. Proper motions for 150 faint stars, by WILLEM J. LUYTEN. *Report on Contract* NONR 1892 (00). Minneapolis, The observatory University of Minnesota, s. d.; 1 fasc. 27 cm.

Physikertagung Berlin. Hauptvorträge der Jahrestagung 1959 *des Verbandes deutscher Physikalischer Gesellschaften*, von E. BRÜCHE. Mosbach Baden, Physik Verlag, 1960; 1 vol. 23,5 cm.

Université de Paris. Les Conférences du Palais de la découverte. Série A, nº 256 : *Les nouveaux traitements du diabète*, par AUGUSTE LOUBATIÈRES; nº 257 : *Un mélange d'algèbre et de statistique : le plan d'expériences*, par DANIEL DUGUÉ; nº 258 : *L'évolution de la notion de composé défini dans la chimie moderne*, par J. BÉNARD; nº 259 : *Quelques problèmes biologiques de la radioactivité alimentaire*, par GEORGES CUVIER; nº 260 : *Le soleil et la terre. La théorie oscillatoire de l'activité solaire. Les relations entre les phénomènes solaires et terrestres*, par ALEXANDRE DAUVILLIER; série D, nº 69 : *Pierre-Louis Moreau de Maupertuis* (1698-1759) *pour le bi-centenaire de sa mort*, par P.-L. MAILLET; nº 70 : *Jean Fernel et les problèmes de la médecine de la Renaissance*, par JACQUES ROGER; nº 71 : *La philosophie de l'algèbre de Lagrange* (*Réflexions sur le Mémoire de* 1770-1771), par J. VUILLEMIN. Paris, Éditions du Palais de la découverte, 1960; 8 fasc. 18 cm.

La première phase de l'évolution ensembliste du problème de Dirichlet (*A la mémoire de Florin Vasilesco*), par GEORGES BOULIGAND, in *Bull. Sc. math.*, 2ᵉ série, t. 84, 1960; 1 extrait 24 cm.

République malgache. Ministère des mines et de l'énergie. Service géologique. *La recherche géologique à Madagascar de* 1948 *à* 1958, par HENRI BESAIRIE. Tananarive, Imprimerie officielle, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Détecteur de particules lourdes à jonction $n-p$ au silicium, par GEORGES AMSEL, PIERRE BARUCH et OLGIERD SMULKOWSKI, in *Nuclear instruments and methods*, vol. 8, 1960; nº 1. Amsterdam, North-Holland publishing company; 1 fasc. 26,5 cm.

High resolution study of nuclear reactions by $p-n$ junction detectors, by GEORGES AMSEL, PIERRE BARUCH, OLGIERD SMULKOWSKI, in *I. R. E. Transactions on Nuclear Science*, 1961; 1 extrait 27 cm.

Kours mineralogii, t. II, por EVGENIÏ KONSTANTINOVITCH LAZARENKO. Lvov, L'vins'kogo Universitetu, 1959; 1 vol. 23 cm.

(*Fin*).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 NOVEMBRE 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur SIR HAROLD SPENCER JONES, par M. ANDRÉ DANJON.

La mort de Sir **HAROLD SPENCER JONES** prive l'astronomie fondamentale de l'un de ses plus grands spécialistes. Son autorité se fondait sur une œuvre personnelle considérable et sur la maîtrise dont il savait faire preuve à l'occasion des grandes entreprises internationales.

Spencer Jones naquit à Kensington le 29 mars 1890. Au cours de ses études à Cambridge, il remporta de brillants succès universitaires. En 1913, il entra à l'Observatoire Royal de Greenwich où il fut nommé à un poste de *Chief Assistant* précédemment occupé par Eddington. L'année suivante, il participa à l'observation d'une éclipse totale de soleil en Russie. De 1914 à 1918, il fut affecté à un service d'optique dépendant du Ministère des Munitions, mais il put poursuivre certaines observations astronomiques ou géomagnétiques qu'il avait entreprises. En 1922, il fut chargé d'une mission à l'île Christmas, dans l'Océan Indien, pour l'observation d'une éclipse. Mais déjà, les premiers travaux du jeune astronome l'avaient fait connaître comme un spécialiste éminent de l'astronomie fondamentale, doué, par surcroît, d'un grand talent d'organisateur et d'animateur. En 1923, à 33 ans, il se voyait confier la direction de l'Observatoire du Cap, avec le titre de *His Majesty's Astronomer*. Pendant 10 ans, Spencer Jones va déployer la plus grande activité dans les diverses branches de l'Astronomie et de la Géophysique. Il ne négligera rien de ce qui peut et doit être fait à l'Observatoire du Cap, sentinelle avancée de la science dans l'hémisphère austral. Les zones du Catalogue Astrographique du Cap sont réobservées en vue de la détermination des mouvements propres; la mesure des parallaxes stellaires est organisée; Spencer Jones procède lui-même à des observations de Mars pour en déterminer la parallaxe. L'apparition de *Nova Pictoris* 1925 est l'occasion d'une étude spectroscopique appro-

fondie de cette remarquable nova. Spencer Jones étudie encore la lumière du ciel nocturne, ainsi que le géomagnétisme auquel il ne cessera de s'intéresser au cours de sa carrière.

En 1933, Spencer Jones est nommé *Astronomer Royal*, charge qui comporte la direction de l'Observatoire de Greenwich. Il était le 10e titulaire de ce titre, créé en 1676 pour Flamsteed et que Halley, puis Bradley avaient porté après lui. Nul, plus que Spencer Jones, n'était digne d'un tel héritage.

Avant son retour en Angleterre, il avait démontré sa maîtrise par une discussion approfondie des nombreuses occultations d'étoiles par la Lune observées au Cap, puis par un travail d'ensemble sur le mouvement de la Lune déterminé à l'aide de toutes les observations d'occultations recueillies de 1672 à 1908. Ce second travail, publié en 1932, confirmait d'une manière générale les conclusions tirées par de Sitter, quelques années auparavant, de données en partie différentes. Mais en 1939, Spencer Jones, se séparant alors de de Sitter, établissait nettement la proportionnalité des écarts entre les positions observées et les positions calculées de la Lune, du Soleil, de Mercure et de Vénus, aux moyens mouvements de ces différents corps. Ces écarts s'expliquaient donc très simplement par des inégalités de l'échelle usuelle de temps solaire, dues à la non-uniformité de la rotation de la Terre. Lorsqu'on applique aux époques des observations les corrections de Spencer Jones, ce qui les rapporte à une échelle de temps uniforme, les écarts entre les positions observées et les positions calculées perdent tout caractère systématique, et deviennent compatibles avec les erreurs d'observation, sous réserve de corrections minimes à apporter aux éléments des orbites des quatre corps, et dont Spencer Jones fournit la valeur numérique. L'échelle de temps ainsi corrigée a reçu — provisoirement — le nom de temps des Ephémérides, et c'est l'unité de temps de cette échelle, ou seconde des Ephémérides, que le Comité International des Poids et Mesures a substituée en 1956 à la seconde de temps solaire moyen en usage auparavant.

Le problème du mouvement du pôle a retenu longuement l'attention de Spencer Jones. En 1939, il a publié la discussion des mesures de latitude faites à Greenwich, de 1911 à 1938, avec le *Cookson Telescope*. Il examine avec beaucoup de perspicacité toutes les causes d'erreur qui peuvent intervenir, non seulement dans les observations de Greenwich, mais encore dans celles du Service International des Latitudes. Au moment où l'on se propose de réorganiser ce Service, les conclusions de Spencer Jones offrent un renouveau d'intérêt.

La petite planète Eros devait passer à une très courte distance de la Terre (0,11 UA) en janvier 1931. Cette occasion de déterminer avec précision la parallaxe du Soleil, à laquelle se rattachent les unités de longueur utilisées en Astronomie, ne devant pas se représenter de longtemps, il fallait la mettre à profit dans les meilleures conditions possibles. C'est donc à Spencer Jones que, dès 1928, l'Union Astronomique Internationale confia l'orga-

nisation d'une campagne d'observation de la planète Eros. Il ne se contenta pas de rédiger le plan de la campagne, avec les instructions destinées aux observateurs. Il procéda à la mesure d'une bonne part des 2 847 clichés provenant des 25 observatoires participants, et à la discussion d'ensemble de cet abondant matériel. Le Mémoire, paru en 1941, qui contient le détail de cette discussion, doit être considéré comme un classique du genre, et tous ceux qui désireront s'initier à l'art difficile du traitement de très nombreuses observations devront le lire soigneusement, la plume à la main, comme les jeunes astronomes du siècle dernier étaient invités à lire la *Theoria Motus* de Gauss. Toutes les causes d'erreurs systématiques imaginables y sont l'objet de discussions rigoureuses et approfondies; l'auteur parvient au résultat final ($8,790 \pm 0,001$) par plusieurs méthodes différentes, dont l'accord est excellent. Ce bloc sans fissures défie toute critique, et par là, Spencer Jones s'est égalé à ses grands devanciers.

On ne peut citer ici ses nombreuses publications sur les diverses constantes fondamentales de l'Astronomie. On mentionnera seulement ses mesures spectroscopiques de la constante de l'aberration, dont il a souligné à juste titre les avantages pratiques et théoriques. Il faut souhaiter qu'une édition de ses *Collected Papers* mette bientôt à la portée de tous les spécialistes la totalité d'une œuvre si importante, remarquable à la fois par la sûreté de la méthode et par son unité.

Lorsqu'à la fin de 1955, devançant l'âge de la retraite, Spencer Jones quitta ses fonctions, il avait presque achevé la translation de l'Observatoire de Greenwich, gravement endommagé par les bombardements de Londres, et son installation à Herstmonceux Castle dans le Sussex. Il avait apporté tous ses soins au nouveau service horaire et assuré sa liaison avec les laboratoires où se construisent les horloges à quartz et les étalons de fréquence atomiques, manifestant ainsi sa fidélité à la vocation séculaire de l'Observatoire Royal de Greenwich.

Une production scientifique si riche en résultats avait valu à son auteur tous les honneurs nationaux ou internationaux auxquels un homme de science peut prétendre : *fellow* de la *Royal Society* en 1930, président de la *Royal Astronomical Society* en 1937-1939, il fut fait chevalier en 1943 et Chevalier du *British Empire* en 1955. Il avait reçu de diverses universités, et notamment de l'Université de Paris, le titre de docteur *honoris causa*, et plusieurs académies avaient tenu à se l'attacher. Nous l'avions élu Correspondant en 1946 et Associé étranger en 1955. Il était correspondant du Bureau des Longitudes. Après la mort d'Eddington, survenue à la fin de 1944, Sir Harold Spencer Jones fut appelé à lui succéder à la présidence de l'Union Astronomique Internationale dont la vie avait été suspendue pendant les hostilités. Ceux qui ont assisté, en 1948, à l'Assemblée Générale de Zürich, savent avec quelle autorité il en présida les séances, et quel respect il inspirait; mais dans l'intimité, il se montrait volontiers d'humeur

gaie et parfaitement détendue. Après sa retraite, on sollicitait encore ses avis et ses conseils chaque fois que se posait un problème d'Astronomie fondamentale. Il participa à l'activité du Conseil International des Unions Scientifiques, dont il fut pendant trois ans le Secrétaire Général, et du Comité spécial pour l'Année Géophysique Internationale.

Sir Harold Spencer Jones est mort soudainement dans la soirée du 3 novembre 1960, à Londres, à l'âge de 70 ans.

L'Académie s'associe au deuil de Lady Spencer Jones, qu'elle prie d'agréer ses sincères condoléances.

CORRESPONDANCE,
OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie reçoit les lettres de candidature :

— de M. **Pierre Lépine**, à la place vacante parmi les Académiciens libres, par la mort de M. *Maurice de Broglie*;

— de MM. **Léon Velluz** et **Jacques Pomey**, à la place vacante, dans la Section des Applications de la science à l'industrie, par la mort de M. *Pierre Chevenard*.

Les Ouvrages suivants sont remis ou adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Pierre Tardi**, le tome 20 des *Travaux de l'Association internationale de géodésie*, dont il dirige la publication : *Rapports généraux et Rapports nationaux établis à l'occasion de la onzième Assemblée générale, Toronto*, 3-14 *septembre* 1957. Fascicule 5 : *Géoïde*;

— par M. **Georges Bouligand**, deux fascicules intitulés : 1° *L'œuvre d'Euler et la mécanique des fluides au XVIII*e *siècle*; 2° *Effort théorique et limites au pouvoir d'unifier;*

— par M. **Victor Ambartsumian**, les deux volumes de ses Travaux scientifiques : *Naoutchnye troudy*, rédigés en langue russe.

M. le Directeur des **Expéditions polaires françaises** (Missions Paul-Émile Victor) adresse une série des publications de cet Organisme.

Le **Comité national français pour l'Année géophysique internationale** adresse un numéro spécial de *La Météorologie* consacré à la *Météorologie antarctique* : *L'Année géophysique internationale en Terre Adélie*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Maurice de Broglie* (1875-1960), par René Lucas.

2° Per-Åke Albertsson. *Partition of Cell particles and macromolecules* (Thèse, Uppsala).

3° Académie des sciences du Kazakstan. *Naouka sovietskogo Kazakhstana*, 1920-1960 (*Science du Kazakstan soviétique*).

4° *El vacuum-extractor de Tage Malmström*. Comunicacion previa por MARIO A. GARCIA GAMBOA.

DÉLÉGATIONS.

M. **RENÉ FABRE** est désigné pour représenter l'Académie au Cinquième **CONGRÈS INTERNATIONAL DE BIOCHIMIE**, qui se tiendra à Moscou, du 10 au 16 août 1961.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Détermination des caractéristiques principales de fonctionnement d'un seuil à fente aspiratrice.* Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Fabien Sananes.**

Établissement d'un abaque permettant de déterminer immédiatement les caractéristiques d'un seuil déversant à fente aspiratrice.

Les résultats des essais effectués sur un prototype à échelle semi-industrielle d'un seuil déversant à fente aspiratrice nous permettent de tracer les courbes de variation du coefficient de débit et de la pression en crête en fonction de la charge d'utilisation pour des valeurs constantes du débit d'aspiration (*fig.* 1 et 2). Nous voyons nettement apparaître sur ces courbes des charges limites d'utilisation pour les différents débits d'aspiration envisagés : l'augmentation du débit d'aspiration n'offre un intérêt que dans la mesure où elle recule l'apparition du décollement. Nous remarquons que le gain de coefficient de débit, par rapport au fonctionnement sans aspiration, est d'autant plus important que la charge utilisée est plus forte mais, au-delà de la charge de 60 cm, le coefficient de débit augmente très lentement tandis que la valeur du débit d'aspiration nécessaire au fonctionnement correct croît rapidement.

Or, dans une Note précédente [1] nous avions montré que les règles de la similitude de Froude s'appliquaient parfaitement à la détermination du coefficient de débit et à la mesure des pressions en crête d'un seuil déversant à fente aspiratrice et nous avions donné les expressions adimensionnelles de m et $(P/\varpi)/H$ en fonction des caractéristiques géométriques du seuil. Par suite, nous pouvons extrapoler les résultats précédents et condenser tous les résultats dans un abaque d'utilisation (*fig.* 3).

Nous portons en abscisses l'échelle de similitude λ par rapport au prototype étudié et les valeurs correspondantes du rayon de courbure en crête du seuil R. En ordonnées, nous portons les valeurs de la charge réelle d'utilisation $H\lambda$ produit de λ par la charge correspondante du prototype.

Les courbes d'égale valeur du coefficient de débit sont représentées par des droites d'inclinaison H, sur l'abaque.

Nous portons, ensuite, les courbes d'égale valeur de la dépression en crête en nous limitant à l'apparition théorique de la cavitation $P/\varpi = -10$ m.

Pour les valeurs du débit d'aspiration nécessaire au fonctionnement correct du seuil, nous avons montré dans une Note précédente [2] qu'elles ne suivent pas la loi de similitude de Froude mais que leur détermination

à partir de cette loi correspond à une erreur dans le sens de la sécurité. Compte tenu de cette remarque, les valeurs q_n de ce débit retenues pour

Fig. 1 Fig. 2

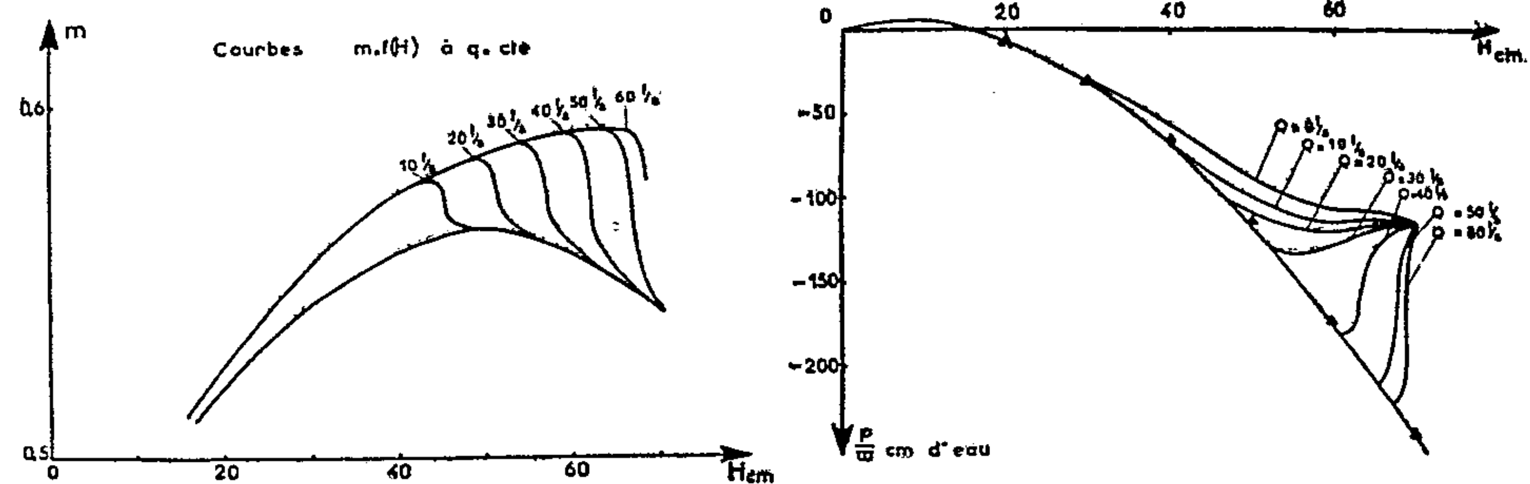
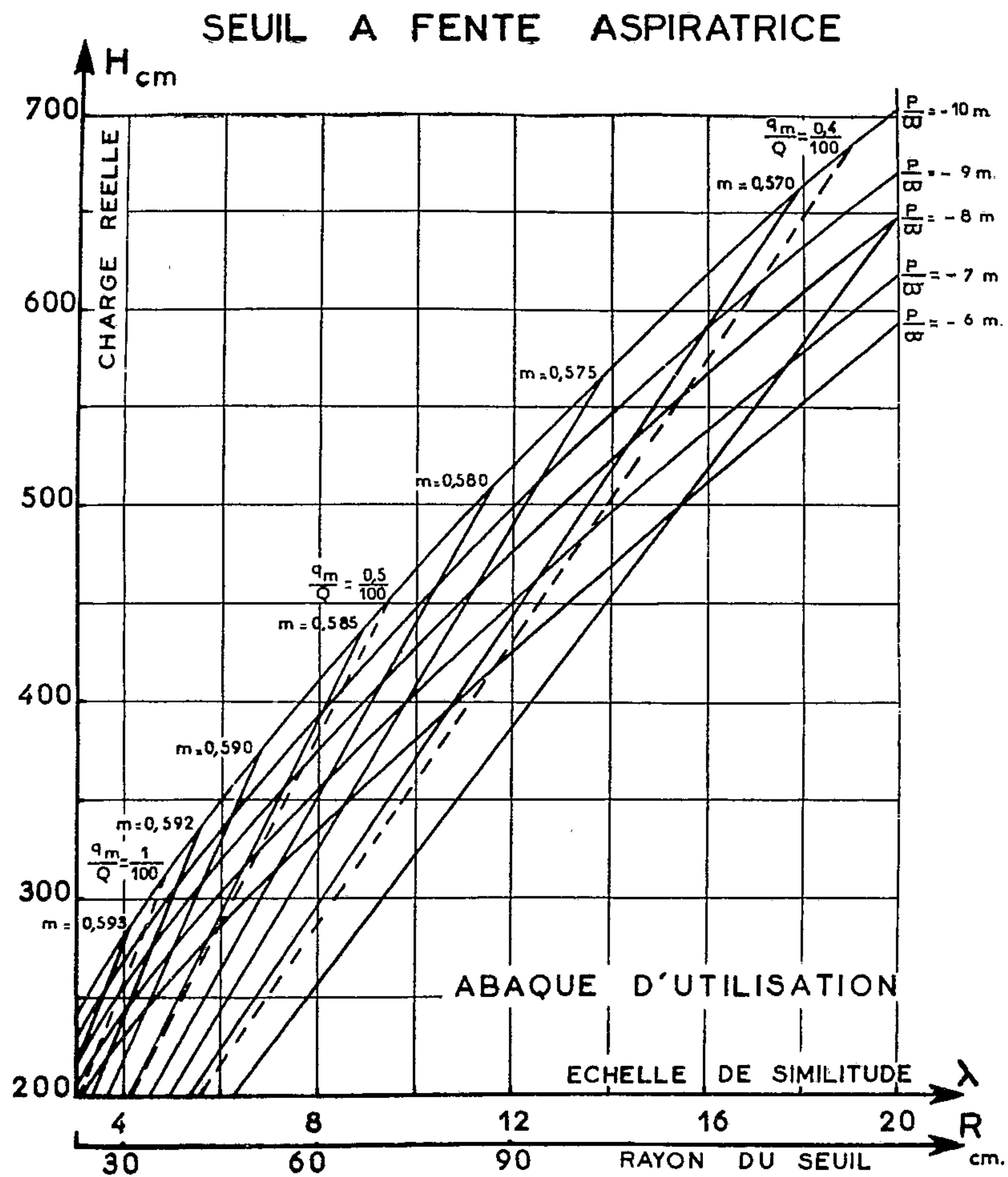


Fig. 3



l'abaque ont été déduites en appliquant la similitude de Froude aux résultats fournis par le prototype. En fait, l'abaque reproduit les courbes d'égale valeur du quotient q_n/Q, Q désignant le débit total franchissant le seuil.

Comme dans le cas du coefficient de débit, les courbes correspondantes sont des droites d'inclinaison H.

On voit, sur l'abaque, qu'un seuil géométriquement semblable au prototype à l'échelle 6/1 pourra fonctionner avec une dépression de 9 m sous une charge de l'ordre de 3,50 m avec un coefficient de débit de 0,59, le débit d'aspiration étant inférieur à 1 % du débit total.

Dans le cas d'une charge de 6 m, au-dessus du seuil, avec une dépression maximale toujours égale à 9 m, le seuil à retenir serait semblable au prototype dans le rapport 17/1, ce coefficient de débit serait encore de 0,568, et le débit d'aspiration serait inférieur à 0,4 % du débit total.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) L. Escande et F. Sananes, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1839.

(2) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1440.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les valeurs asymptotiques des nombres et des polynomes de Bernoulli.* Note (*) de M. **Niels Erik Nörlund.**

Les nombres de Bernoulli $B_\nu^{(\rho)}$, définis par la fonction génératrice

$$\left(\frac{t}{e^t-1}\right)^\rho=\sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{t^\nu}{\nu!}B_\nu^{(\rho)},$$

et les polynomes de Bernoulli $B_\nu^{(\rho)}(x)$, définis par

$$\frac{t^\rho e^{xt}}{(e^t-1)^\rho}=\sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{t^\nu}{\nu!}B_\nu^{(\rho)}(x),$$

figurent dans un grand nombre de développements. Par exemple, le rapport entre deux fonctions Γ se représente par la série

$$\frac{\Gamma(x+\rho)}{\Gamma(x)x^{\rho+1}}=\sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{(-1)^\nu B_\nu^{(\rho+\nu)}\rho(\rho+1)\ldots(\rho+\nu-1)}{\nu!(x+\rho)(x+\rho+1)\ldots(x+\rho+\nu)},$$

convergente dans le demi-plan $\mathfrak{R}(x)>0$ quel que soit ρ. Le même rapport se représente aussi asymptotiquement dans l'angle $\pi>\arg x>-\pi$ par la série divergente

$$\frac{\Gamma(x+\rho)}{\Gamma(x)x^\rho}\sim\sum_{\nu=0}^{\infty}(-1)^\nu\frac{B_\nu^{(\rho)}}{\nu!}\frac{(\rho-1)(\rho-2)\ldots(\rho-\nu)}{x^\nu}.$$

En prenant le logarithme on obtient la série de Binet :

$$\log\left(\frac{\Gamma(x+\rho)}{\Gamma(x)x^\rho}\right)=\sum_{\nu=2}^{\infty}\frac{(-1)^\nu}{\nu(\nu-1)}\frac{B_\nu^{(\nu)}(\rho)-B_\nu^{(\nu)}-\rho\nu B_{\nu-1}^{(\nu-1)}}{(x+1)(x+2)\ldots(x+\nu-1)}$$

qui converge pourvu que $\mathfrak{R}(x)>0$ et $\mathfrak{R}(x+\rho)>0$.

Un autre exemple est la formule de Laplace pour la quadrature mécanique où interviennent les $B_\nu^{(\nu-1)}$.

Il y a intérêt à voir comment les $B_\nu^{(\rho)}(x)$ se comportent asymptotiquement. Supposons d'abord que le nombre positif ν augmente indéfiniment, ρ et x ayant des valeurs finies quelconques. En ce cas, on obtient

$$B_\nu^{(\rho)}(x)=\frac{\nu!\,2\cos\pi\left(2x+\rho-\frac{\nu}{2}\right)}{\Gamma(\rho)(2\pi)^\nu}(\nu^{\rho-1}+O(|\nu^{\rho-2}|)).$$

Mais un autre cas se présente où l'indice supérieur tend vers l'infini avec ν de manière que leur différence garde une valeur finie quelconque. Envisageons le polynome $B_\nu^{(\rho+\nu+1)}(x)$ pour les grandes valeurs de ν en

supposant que ρ et x gardent des valeurs finies quelconques. Ce polynome se représente par l'intégrale de Cauchy :

$$\frac{(-1)^\nu \nu!}{2\pi i}\int_{\mathcal{C}} \frac{(1-z)^{x-1}}{z^{\nu+\rho+1}}\left(\log\frac{1}{1-z}\right)^\rho dz,$$

$\mathcal{C}$ étant un cercle parcouru dans le sens positif, centré à l'origine et de rayon plus petit que 1. Puisque ν est supposé très grand on peut remplacer le contour par un lacet partant de l'infini et y revenant après avoir entouré le point $z=1$. En comparant cette intégrale à l'intégrale

$$\frac{\nu!}{2\pi i}\int_{\infty}^{(1-)} \frac{(1-z)^{x-1}\,dz}{z^{\nu+1}} = (1-x)(2-x)\ldots(\nu-x),$$

on obtient le développement asymptotique

$$(-1)^\nu \frac{B_\nu^{(\rho+\nu+1)}(x)}{\nu!} = \nu^{-x}\left[\sum_{s=0}^{n-1}(-1)^s\binom{\rho}{s}(\log\nu)^{\rho-s}\frac{d^s}{dx^s}\frac{1}{\Gamma(1-x)} + O(|(\log\nu)^{\rho-n}|)\right].$$

Avec $x=0$, il vient

$$(-1)^\nu \frac{B_\nu^{(\rho+\nu+1)}}{\nu!} = \sum_{s=0}^{n-1}\rho(\rho-1)\ldots(\rho-s+1)\gamma_s(\log\nu)^{\rho-s} + O(|(\log\nu)^{\rho-n}|),$$

les γ_s étant les coefficients dans la série de puissances

$$\frac{1}{\Gamma(x)} = \gamma_0 x + \gamma_1 x^2 + \gamma_2 x^3 + \gamma_3 x^4 + \ldots,$$

avec $\gamma_0 = 1$, et γ_1 étant la constante d'Euler. En particulier on aura donc, quels que soient ρ et x :

$$\lim_{\nu\to\infty}\frac{(-1)^\nu B_\nu^{(\rho+\nu+1)}(x)\,\nu^x}{\nu!\,(\log\nu)^\rho} = \frac{1}{\Gamma(1-x)}.$$

Si x est égal à un entier positif p, le second membre s'annule et la dernière égalité doit être remplacée par

$$\lim_{\nu\to\infty}\frac{(-1)^\nu B_\nu^{(\rho+\nu+1)}(p)\,\nu^p}{\nu!\,(\log\nu)^{\rho-1}} = \rho\Gamma(p)(-1)^{p+1}.$$

Le cas $x=0$, $\rho=-2$ a été envisagé par J. F. Steffensen [1] et S. C. Van Veen [2]. Les polynomes de Bernoulli comprennent d'ailleurs comme cas particulier les nombres de Stirling.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) *Skandinavisk Aktuarietidskrift*, 1924, p. 1-15.

(2) *Indagationes Math.*, 13, 1951, p. 335-341.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES GROUPES. — *Les groupes quasi libres* (1). Note (*) de Mlle **Sophie Piccard**, présentée par M. Paul Montel.

Les groupes quasi libres sont une généralisation naturelle des groupes libres. On peut donner des groupes quasi libres les deux définitions équivalentes suivantes :

Définition 1. — Un groupe multiplicatif G engendré par l'ensemble A de ses générateurs a_λ, $\lambda \in \Lambda$, est quasi libre si chacun de ses éléments a possède un degré fixe par rapport à tout élément a_λ de A, ce degré étant égal au degré par rapport à a_λ de toute composition d'éléments de A qui représente l'élément a de G.

Définition 2. — Le groupe multiplicatif G est quasi libre s'il possède un ensemble A de générateurs a_λ, $\lambda \in \Lambda$, liés uniquement par des relations *quasi triviales* de la forme $f(a_{\lambda_1}, a_{\lambda_2}, \ldots, a_{\lambda_r}) = 1$, où f est une composition finie des éléments $a_{\lambda_1}, a_{\lambda_2}, \ldots, a_{\lambda_r}$ de A, de degré nul par rapport à chacun de ces éléments, et 1 est l'élément neutre de G.

Proposition 1. — Le système de générateurs A dont il est question dans chacune des définitions 1 et 2 est *irréductible* (il est impossible d'obtenir un système générateur de G en remplaçant dans A un sous-ensemble fini quelconque $a_{\lambda_1}, a_{\lambda_2}, \ldots, a_{\lambda_r}$ par un sous-ensemble de G composé de moins de r éléments).

Définition 3. — Tout système irréductible de générateurs d'un groupe quasi libre G est appelé une *base* de G et les éléments qui le composent sont dits des éléments *quasi libres* de G.

Est quasi libre tout élément de G qui fait partie d'une base (au moins) de G.

Proposition 2. — Tout élément quasi libre d'un groupe quasi libre est d'ordre infini. Tout groupe quasi libre est d'ordre infini. S'il est cyclique, il possède seulement deux éléments quasi libres. S'il n'est pas cyclique, il en possède une infinité et l'ensemble des éléments quasi libres de G a la même puissance que l'ensemble des éléments de G qui ne font partie d'aucune base de ce groupe.

Définition 4. — Un élément a d'un groupe quasi libre G est appelé *nul* s'il est de degré nul par rapport à tout élément d'une base de G, et il est dit nul modulo n, où n est un entier ≥ 2 quelconque, s'il est de degré congru à 0 modulo n par rapport à tout élément d'une base de G.

Proposition 3. — Tout élément d'un groupe quasi libre G, nul (nul modulo n où n est un entier $\geqq 2$) par rapport à tout élément d'une base A de G est aussi nul (nul modulo n) par rapport à tout élément de toute base de G et aucun de ces éléments n'est quasi libre.

Proposition 4. — L'ensemble des éléments nuls (nuls modulo n) d'un groupe quasi libre G est un sous-groupe invariant $M_0^0(M_0^{(n)})$ de G, appelé sous-groupe nul (nul modulo n).

Définition 5. — Soit $M_0^{(1)}$ le sous-groupe *nul* modulo 1 d'un groupe quasi libre G, comprenant tous les éléments de G.

Proposition 5. — Si l'on ordonne partiellement l'ensemble $\mathfrak{M}$ de tous les sous-groupes nuls $M_0^{(1)}$, $M_0^{(2)}$, ..., M_0^0 d'un groupe quasi libre G en convenant que $M_0^{(j)} \leqq M_0^{(k)}$ si l'on a l'inclusion $M_0^{(k)} \subset M_0^{(j)}$ et si l'on munit l'ensemble $\mathfrak{M}$ de deux lois internes de composition : intersection $\cap$ et union $\cup$ définies comme suit : $M_0^{(j)} \cap M_0^{(k)} = M_0^{(d)}$, $M_0^{(j)} \cup M_0^{(k)} = M_0^{(m)}$, où d est le p.g.c.d. et m le p.p.c.m. des deux nombres j et k (²), l'ensemble $\mathfrak{M}$ de tous les sous-groupes nuls de G est un treillis dont M_0^0 est l'élément universel et $M_0^{(1)}$ est l'élément nul. Ce treillis est distributif, modulaire, atomique. Les points ou atomes de ce treillis sont les sous-groupes nuls $M_0^{(p)}$, où $p \geqq 2$ est un nombre premier quelconque.

Proposition 6. — Le sous-groupe nul M_0^0 d'un groupe quasi libre G est le sous-groupe des commutateurs de G. Il peut être à base d'ordre fini ou infini ou encore être dépourvu de base.

Proposition 7. — Le sous-groupe nul M_0^0 de tout groupe quasi libre G est un sous-groupe invariant du sous-groupe nul modulo n, $M_0^{(n)}$, de G, quel que soit $n = 2, 3, \ldots$

Proposition 8. — Tout groupe quasi libre engendré par un ensemble A de puissance $\mathfrak{m}$ d'éléments quasi libres possède au moins $2^{\mathfrak{m}}$ sous-groupes invariants distincts.

Proposition 9. — Quel que soit l'entier $n \geqq 2$, tout groupe quasi libre G possède (au moins) un sous-groupe invariant d'index n.

Proposition 10. — Tout groupe quasi libre G engendré par un nombre fini k d'éléments générateurs possède au moins $(n^k - N_{n,k} - 1)/\varphi(n)$ sous-groupes invariants distincts d'index n, quel que soit l'entier $n \geqq 2$, $N_{n,k}$ désignant le nombre de suites distinctes $j_1, j_2, \ldots, j_k$ formées de k nombres non tous nuls de la suite 0, 1, ..., $n-1$, tels que le p.g.c.d. des k nombres j_i et de n soit >1, et $\varphi(n)$ étant le nombre des nombres naturels non supérieurs à n et premiers avec n.

Proposition 11. — Tout sous-groupe d'un groupe quasi libre n'est pas quasi libre et un sous-groupe d'un groupe quasi libre à un nombre fini de générateurs peut être dépourvu de base.

Proposition 12. — Tout groupe quasi libre G possède une infinité de sous-groupes quasi libres et si G est à base d'ordre fini, tout sous-groupe quasi libre de G est à base d'ordre fini.

PROPOSITION 13. — Tout groupe quasi libre G à base de puissance $\mathfrak{m}$ possède un ensemble de puissance $> \mathfrak{m}$ de sous-groupes quasi libres.

PROPOSITION 14. — Tout groupe quasi libre à base de puissance $\mathfrak{m}$ possède au moins $2^{\mathfrak{m}}$ bases distinctes.

PROPOSITION 15. — Quel que soit le nombre cardinal $\mathfrak{m}$, il existe des groupes quasi libres à base de puissance $\mathfrak{m}$, dont l'ensemble des automorphismes extérieurs est de puissance supérieure à $\mathfrak{m}$.

PROPOSITION 16. — Quelle que soit la base A d'un groupe quasi libre G et quel que soit le sous-ensemble non vide A^* de A, A^* engendre un sous-groupe quasi libre G^* de G et tout élément quasi libre de G^* est aussi un élément quasi libre de G.

REMARQUE 1. — Comme tout groupe libre est aussi quasi libre, tout groupe libre possède également un réseau distributif, modulaire, atomique de sous-groupes nuls et il a de nombreuses autres propriétés communes avec tout groupe quasi libre.

REMARQUE 2. — Un groupe quasi libre peut être abélien, puisque la commutabilité de deux éléments générateurs d'un groupe s'exprime par une relation quasi triviale. Mais tout groupe abélien quasi libre est libre.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3260.

(2) En convenant que le p. g. c. d. de deux nombres entiers $j \neq 0$ et $k = 0$ est égal à j, que le p. g. c. d. de $j = 0$ et $k = 0$ est 0 et que le p. p. c. m. de deux entiers dont l'un au moins est nul est 0.

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Influence de la dissymétrie du créneau sur les diagrammes de stabilité d'une équation de Hill à coefficient périodique crénelé.* Note (*) de M. **Jean Valat**, présentée par M. Francis Perrin.

Les zones de stabilité des diagrammes universels à αT = Cte d'une équation de Hill à coefficient périodique crénelé, se déforment lorsque le créneau devient dissymétrique. Nous donnons la condition de stabilité et les diagrammes universels pour diverses dissymétries algébriques.

1. Nous étudions la stabilité d'un mouvement régi par l'équation

$$y'' + \alpha y' + [\lambda + \eta\tilde{S}]y = 0,$$

où α, λ, η sont des constantes et $\tilde{S} = \tilde{S}(T_1 + T_2 = T)$ la fonction créneau $+1, -1, +1, \ldots$ de période totale $T_1 + T_2 = T$, mais dissymétrique, quant à la durée des « demi-périodes » : $T_1 \neq T_2 \neq T/2$.

2. Nous introduisons la dissymétrie algébrique $d = (T_1 - T_2)/T$, T_1 correspondant à $\tilde{S} = +1$, et T_2 à $\tilde{S} = -1$. En ce cas : $T_1 = (T/2)(1 + d)$ et $T_2 = (T/2)(1 - d)$. A la limite pour $d = \pm 1$, le créneau se transforme en une suite d'impulsions de hauteur ∓ 2 et de base d'ordonnée ± 1.

3. Nous utilisons le formalisme matriciel. La discussion de l'équation aux valeurs propres est identique à celle d'une Note précédente ([1]) et donne la condition de stabilité :

$$\left| 2\cos\left[\frac{aT}{2}(1+d)\right]\cos\left[\frac{bT}{2}(1-d)\right] - \left(\frac{a}{b}+\frac{b}{a}\right)\sin\left[\frac{aT}{2}(1+d)\right]\sin\left[\frac{bT}{2}(1-d)\right]\right| \leq 2\,\mathrm{ch}\left(\frac{\alpha T}{2}\right),$$

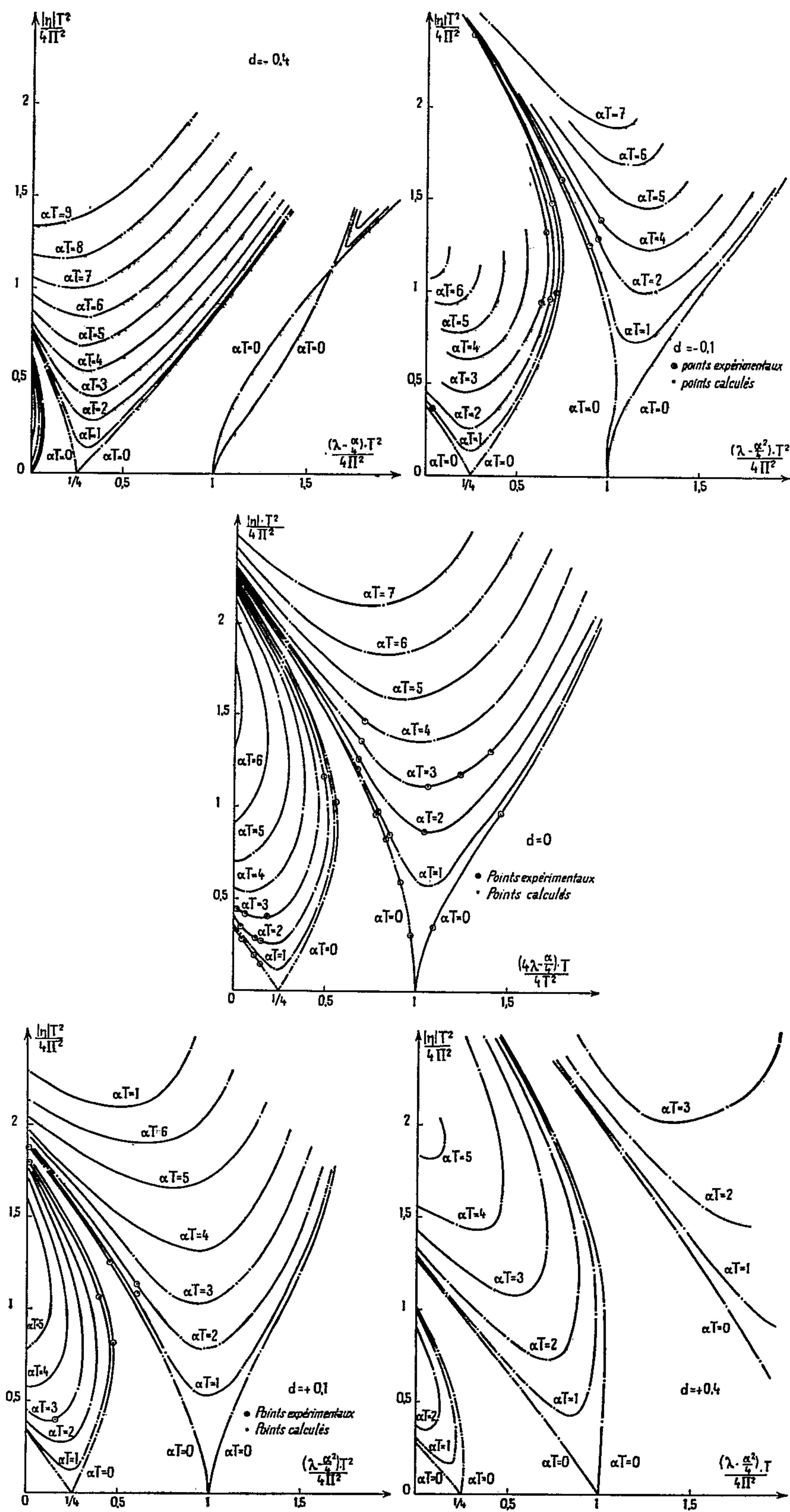
avec

$$a = \sqrt{\lambda - \frac{\alpha^2}{4} + |\eta|} \qquad \text{et} \qquad b = \sqrt{\lambda - \frac{\alpha^2}{4} - |\eta|}.$$

4. Nous avons construit des diagrammes universels (d = Cte; αT = Cte). Nous nous sommes limité aux valeurs $d = -0{,}4$; $-0{,}1$; 0 (pour mémoire) ([1]); $+0{,}1$; $+0{,}4$. Pour obtenir l'allure des courbes, nous avons calculé 450 points environ. En outre, nous avons déterminé 50 autres points par une machine analogique universelle. Nous nous sommes limités au premier (et quatrième) quadrant et aux premières zones.

5. *Déformation des diagrammes.* — Pour d positif croissant, les zones de stabilité tournent dans le sens positif autour des points doubles fixes $(1/4)\,m^2 = 0$; $1/4$; $4/4$; $9/4$; ... de l'axe $[\lambda - (\alpha^2/4)]\,(T^2/4\pi^2)$ et tendent à se coucher sur la gauche. Par suite, les points d'intersection avec l'axe $|\eta|\,(T^2/4\pi^2)$ se rapprochent de l'origine.

Pour d négatif décroissant, le phénomène est inverse, les zones de stabilité tournent dans le sens négatif autour des points doubles. Par suite, les points


d = 0,4
αT=9
αT=8
αT=7
αT=6
αT=5
αT=4
αT=3
αT=2
αT=1
αT=0
d = -0,1
• points expérimentaux
• points calculés
d=0
• Points expérimentaux
• Points calculés
d=+0,1
• Points expérimentaux
• Points calculés
d=+0,4

d'intersection avec l'axe $|\eta|(T^2/4\pi^2)$ s'éloignent de l'origine. Des points doubles apparaissent ainsi que des zones isolées.

6. Les diagrammes $\alpha = \text{Cte}$ conviennent mieux pour certaines machines (2). Puisque nous ne nous imposons plus de relations ($\alpha T = \text{Cte}$) il faut se fixer un paramètre (outre $d = \text{Cte}$), par exemple λ. Les diagrammes ne sont plus universels.

Les courbes $\alpha = \text{Cte}$ diffèrent des précédentes, principalement par leurs points d'intersection avec l'axe vertical $|\eta|(T^2/4\pi^2)$: les courbes $\alpha = \text{Cte}$ passent par les points d'intersection de cet axe avec la courbe $\alpha = 0$ ($= \alpha T$).

7. Ces résultats et la construction d'un périodemètre nous permettant de mesurer d'une manière précise la période et les demi-périodes d'un générateur de créneau, nous ont permis d'élucider complètement le comportement d'une machine décrite dans une ancienne Note (2).

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) J. VALAT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3017.

(2) J. VALAT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2462.

CALCUL MÉCANIQUE. — *Générateur de fonction à résistance non linéaire.* Note (*) de M. PIERRE BUGNET, transmise par M. Louis Néel.

La simulation de l'équation de Van der Pol demande, à côté d'éléments linéaires, une partie non linéaire pour réaliser, soit le produit $y^2 y'$ dans la simulation directe, soit la fonction y^3 dans la simulation sous forme intégrée. $y^2 y'$ pouvant être obtenu par dérivation de y^3, il suffit donc d'élaborer cette dernière fonction à partir de y pour réaliser les deux types de simulation.

Dans ce but, nous avons utilisé une résistance non linéaire. Le courant à travers une telle résistance peut être représenté par un développement en série de la tension d'entrée. Dans certaines conditions, ce développement se réduit aux termes du premier et du troisième degré. Le montage proposé (*fig.* 1) est constitué par deux tubes électroniques montés symétriquement.

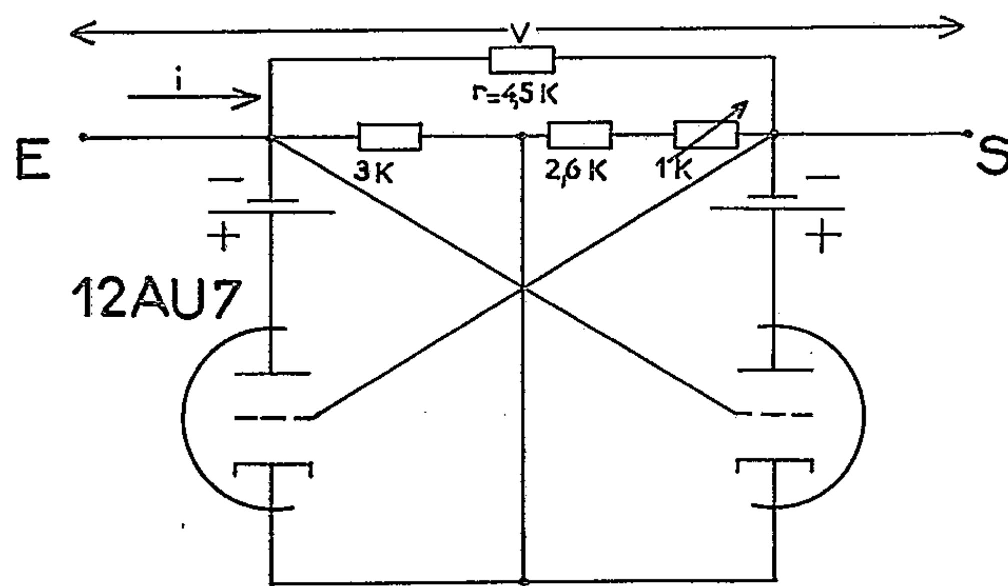


Fig. 1.

Au repos, la différence de potentiel v doit être nulle. La résistance r a pour but de stabiliser cet équilibre. Ce montage donne expérimentalement la relation courant-tension :

$$i = -261 \cdot 10^{-6}\, v + 2{,}87\ 10^{-6}\, v^3. \qquad (1)$$

Cette relation n'est valable que pour une amplitude limitée de la tension d'entrée. Elle est exacte à 1 % pour $v < 2$ V.

La figure 2 décrit le montage permettant d'obtenir en S le cube de la variable d'entrée v. Une tension proportionnelle au courant i, lié à v par la relation (1), est prélevée aux bornes de la résistance linéaire R. Le diviseur potentiométrique P et l'additionneur A éliminent de cette tension le terme en v.

La tension recueillie en B étant très faible, il est utile de l'amplifier, au moyen de l'amplificateur G de gain 20 et de déphasage nul, pour éviter l'influence d'éventuelles instabilités de l'additionneur et des éléments qui le suivent dans la chaîne.

La vérification du fonctionnement correct du montage est effectuée en mettant en évidence la forme cubique de la tension de sortie par rapport à la tension d'entrée. Pour cela, une tension sinusoïdale de fréquence 500 Hz

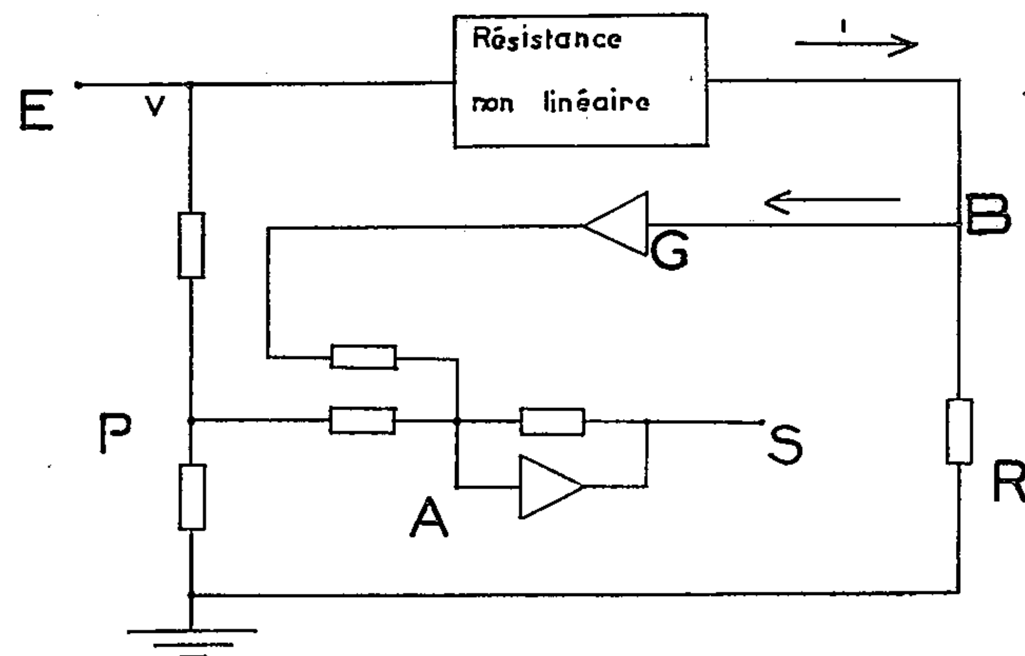


Fig. 2.

est appliquée à l'entrée du montage, et simultanément sur l'amplificateur horizontal d'un oscillographe cathodique. La tension de sortie est appliquée en déviation verticale. La courbe obtenue (*fig.* 3) est assimilable à une cubique dans les limites de validité de la relation (1).

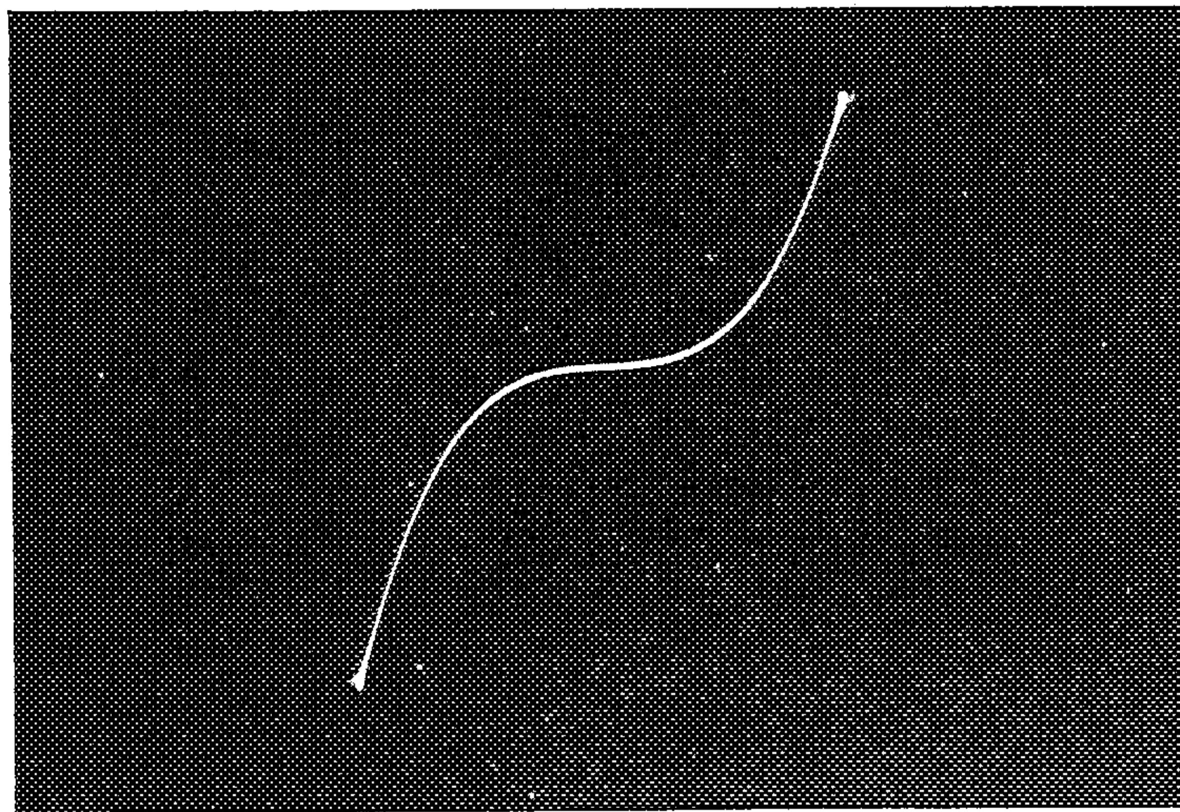


Fig. 3.

Les développements actuels de la technique des semi-conducteurs présentant une résistance négative intrinsèque peuvent permettre d'alléger le montage et de lui donner un grand intérêt pratique dans les méthodes de calcul analogique.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(*Laboratoire d'Électronique appliquée et Asservissements, Poitiers.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Représentations intégrales de potentiels.* Note (*) de M. **André Meyer**, transmise par M. Maurice Fréchet.

A. Les notations et les hypothèses sur les semi-groupes sont celles d'une Note précédente ([1]). Nous signalerons plus loin une extension des résultats ci-dessous.

Un *potentiel* sur X est une fonction excessive (c'est-à-dire une fonction f positive, mesurable pour toute mesure de Radon, telle que $\forall t$, $P_t f \leqq f$, et que $\lim_{t \to 0} P_t f = f$) telle que $\lim_{t \to \infty} P_t f = 0$.

Nous ferons l'hypothèse suivante :

1° Il existe une mesure de Radon μ sur X, telle que tout potentiel nul μ-presque partout sur X soit nul partout.

Nous appellerons relation d'ordre forte, et nous noterons à l'aide du signe $\preccurlyeq$, la relation d'ordre sur l'ensemble des fonctions numériques finies dont le cône positif est le cône des fonctions excessives finies.

B. *Classification des potentiels.* — On dit qu'un potentiel f *appartient à la classe* D s'il est fini, et si pour toute mesure initiale ν, toute suite de temps d'arrêt T_n qui tendent en croissant vers l'infini P^ν-p. s., on a

$$\lim_{n \to \infty} \int_\Omega f \circ X_{T_n} \, dP^\nu = 0.$$

On dit qu'une fonction excessive f est *uniformément excessive* si elle est bornée, et si la convergence de $P_t f$ vers f lorsque $t \to 0$ est uniforme sur X.

On dit qu'une fonction excessive f est *régulière* si, pour toute mesure initiale ν, pour P^ν-presque toutes les trajectoires, la fonction $t \to f \circ X_t(\omega)$ est continue en presque tout point où la fonction $t \to X_t(\omega)$ l'est.

Théorème 1. — *Pour qu'une fonction excessive soit régulière, il faut et il suffit que, pour toute suite croissante de temps d'arrêt* T_n, *dont la limite est* T, *on ait presque sûrement pour toute mesure initiale* $\lim_{n \to \infty} f \circ X_{T_n} = f \circ X_T$, *sur l'ensemble où* T *est fini.*

Théorème 2. — *Toute fonction uniformément excessive est régulière. Réciproquement, pour qu'un potentiel f de la classe* D *soit régulier, il faut et il suffit qu'il existe une suite de fonctions* f_n *uniformément excessives, qui tendent vers f en croissant suivant l'ordre fort.*

C. *Potentiel d'une fonctionnelle additive de Markov.* — Une fonctionnelle additive de Markov est une famille de variables aléatoires $A_t(\omega)$, sur l'espace Ω, telle que les fonctions $L_t(\omega) = \exp[-A_t(\omega)]$ constituent une fonctionnelle multiplicative de Markov [*cf.* ([1])]. Nous supposerons de plus que pour toute mesure initiale on a presque sûrement $A_0(\omega) = 0$.

Soit f une fonction borélienne bornée sur X : on appelle potentiel de f par rapport à la fonctionnelle additive A, et l'on note $U_A f$, la fonction

$x \to E^x\left[\int_0^\infty f\circ X_t(\omega)\, dA_t(\omega)\right]$, où le symbole E^x désigne une espérance mathématique par rapport à la mesure P^x.

Le *potentiel de la fonctionnelle* A est la fonction $U_A 1$, pour laquelle l'expression ci-dessus se réduit à $E^x[A_\infty]$.

On dit qu'une fonctionnelle additive A *appartient à la classe* U si son potentiel est fini, et si les fonctions $t \to X_t(\omega)$, $t \to A_t(\omega)$ n'ont presque sûrement aucune discontinuité commune, quelle que soit la mesure initiale. Toute fonctionnelle continue appartient à la classe U. Si les trajectoires du processus sont continues, toute fonctionnelle dont le potentiel est fini appartient à la classe U.

Théorème 3. — *Pour qu'un potentiel de la classe* D *soit régulier, il faut et il suffit qu'il existe une fonctionnelle continue dont il soit le potentiel.*

La démonstration utilise le théorème 2 et un résultat de Volkonski ([2]).

Théorème 4. — *Le potentiel d'une fonctionnelle additive, s'il est fini, est un potentiel de la classe* D. *Réciproquement, si f est un potentiel de la classe* D, *il existe une fonctionnelle de la classe* U *dont le potentiel est f. Cette fonctionnelle est unique.*

Mais on peut montrer que dans certains cas il peut exister d'autres fonctionnelles dont le potentiel est f. En revanche :

Théorème 5. — *Si deux fonctionnelles* A *et* A′ *ont un potentiel fini, et sont telles que pour toute fonction f de* C_0, *on ait* $U_A f = U_{A'} f$, *elles sont identiques.*

Comme pour le processus du mouvement brownien toutes les fonctionnelles dont le potentiel est fini appartiennent à la classe U, et tous les potentiels sont réguliers, on en déduit le :

Tnéorème 6. — *Pour le processus du mouvement brownien, toute fonctionnelle additive dont le potentiel est fini est continue.*

D. Tous les résultats précédents restent vrais sous les hypothèses suivantes : P_t est un semi-groupe de Markov; la masse totale des mesures $P_t(x, dy)$ est ≤ 1; lorsqu'on construit un processus $\hat{X}_t$ associé au semi-groupe P_t par le procédé habituel : adjonction à l'espace X d'un point à l'infini, extension du semi-groupe par la formule

$$\hat{P}_t(x, \{\infty\}) = 1 - P_t(x, X),$$

ce processus, qui a une « durée de vie » finie S (ω), satisfait aux conditions du premier chapitre de Hunt ([3]). Il convient alors de remplacer dans ce qui précède $A_\infty(\omega)$ par $A_{S-}(\omega)$ [limite à gauche de $A_t(\omega)$, à l'instant S (ω)] et de remplacer la définition des potentiels par la suivante : une fonction excessive f est un potentiel si, pour toute suite de temps d'arrêt T_n qui tendent en croissant vers S, pour toute mesure initiale, on a $\lim f\circ X_{T_n}(\omega) = 0$ pour presque toute trajectoire ω telle que $T_n(\omega) < S(\omega)\, \forall n$.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

([1]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1962.

([2]) *Doklady Akad. Naouk.*, 127, n° 4, 1959.

([3]) *Illinois J. Math.*, 1, n° 1, mars 1957.

ÉLASTICITÉ. — *Sur le problème de la torsion de certains cylindres élastiques isotropes.* Note de M. **Emeric Deutsch**, présentée par M. Henri Villat.

1. On sait [1], [2] que la solution du problème de la torsion d'une barre cylindrique à section transversale simplement connexe R, revient à trouver une fonction de variable complexe $f(z) = \varphi(x, y) + i\psi(x, y)$ $(z = x+iy)$ holomorphe dans R et qui satisfait, sur le contour C de R, à la condition

$$\text{(1)} \qquad \operatorname{Re}\left\{\frac{1}{i}f(z)\right\} = \frac{1}{2}z\bar{z} + \text{Cte}$$

(Rez désignant « la partie réelle de z").

La rigidité à la torsion est donnée par

$$\text{(2)} \qquad D = \mu(I + D_0),$$

où μ est le module de rigidité, I le moment d'inertie polaire de la section R, et

$$\text{(3)} \qquad D_0 = \iint_R \left(x\frac{\partial\varphi}{\partial y} - y\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)dx\,dy = -\frac{1}{4}\int_C [f(z) + \bar{f}(\bar{z})]\,d(z\bar{z}).$$

L'expression de D peut s'écrire encore

$$\text{(4)} \qquad D = \mu(I + L + \bar{L}),$$

où l'on a noté

$$\text{(5)} \qquad L = -\frac{1}{4}\int_C f(z)\,d(z\bar{z}).$$

2. Soit

$$\text{(6)} \qquad z = \omega(\zeta).$$

la relation qui effectue la représentation conforme de l'aire R sur le demi-cercle $|\zeta| \leqq 1$, $\eta \geqq 0$ du plan de la variable $\zeta = \xi + i\eta$.

Posons

$$\text{(7)} \qquad f_0(\zeta) = f[\omega(\zeta)].$$

La condition à la limite (1) devient

$$\text{(8)} \qquad \operatorname{Re}\left\{\frac{1}{i}f_0(\zeta)\right\} = \frac{1}{2}\omega(\zeta)\,\bar{\omega}(\bar{\zeta}) + \text{Cte} \quad \text{sur } \gamma + \delta,$$

où l'on a noté par γ la demi-circonférence $|\zeta| = 1$, $\eta \geqq 0$ et par δ le diamètre $\eta = 0$, $-1 \leqq \xi \leqq 1$ (le contour $\gamma + \delta$ étant parcouru dans le sens direct).

Soit $\sigma = e^{i\theta}$ un point de γ et ξ un point de δ. On déduit de (8) :

$$\text{(8)} \qquad \operatorname{Re}\left\{\frac{1}{i}f_0(\zeta)\right\} = \frac{1}{2}\omega(\sigma)\,\bar{\omega}\left(\frac{1}{\sigma}\right) \quad \text{sur } \gamma,$$

$$\text{(9)} \qquad \operatorname{Re}\left\{\frac{1}{i}f_0(\zeta)\right\} = \frac{1}{2}\omega(\xi)\,\bar{\omega}(\xi) \quad \text{sur } \delta.$$

Nous avons évidemment

$$\bar{\omega}(\zeta)=\overline{\omega(\bar{\zeta})}.$$

On trouve ainsi un problème de Dirichlet pour le demi-cercle considéré, les valeurs sur le contour étant données par (9) et (10). La solution de ce problème s'écrit sous la forme [3]

$$\frac{1}{i}f_0(\zeta)=-\frac{i\zeta}{\pi}\int_0^{\pi}\frac{\omega(\sigma)\,\bar{\omega}(\bar{\sigma})\sin\theta}{1+\zeta^2-2\zeta\cos\theta}\,d\theta+\frac{i}{2\pi}\int_{-1}^{1}\omega(\xi)\,\bar{\omega}(\xi)\left(\frac{1}{\zeta-\xi}-\frac{\zeta}{\zeta\xi-1}\right)d\xi$$

ou,

$$(11)\qquad f_0(\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_{\gamma}\omega(\sigma)\,\bar{\omega}\left(\frac{1}{\sigma}\right)\left(\frac{1}{\sigma-\zeta}+\frac{1}{\sigma-\dfrac{1}{\zeta}}\right)d\sigma+\frac{1}{2\pi}\int_{-1}^{1}\omega(\xi)\,\bar{\omega}(\xi)\left(\frac{1}{\xi-\zeta}+\frac{1}{\xi-\dfrac{1}{\zeta}}\right)d\xi$$

à une constante additive près.

La formule (11) peut être écrite aussi sous une autre forme. En effet, la fonction $\omega(\zeta)\,\bar{\omega}(\zeta)$ est holomorphe dans le demi-cercle $|\zeta|\leqq 1$, $\eta\geqq 0$, donc

$$\int_{-1}^{1}\omega(\xi)\,\bar{\omega}(\xi)\left(\frac{1}{\xi-\zeta}+\frac{1}{\xi-\dfrac{1}{\zeta}}\right)d\xi+\int_{\gamma}\omega(\sigma)\,\bar{\omega}(\sigma)\left(\frac{1}{\sigma-\zeta}+\frac{1}{\sigma-\dfrac{1}{\zeta}}\right)d\sigma=2\pi i\,\omega(\zeta)\,\bar{\omega}(\zeta)$$

et par conséquent (11) devient

$$(12)\qquad f_0(\zeta)=i\,\omega(\zeta)\,\bar{\omega}(\zeta)+\frac{1}{2\pi}\int_{\gamma}\omega(\sigma)\left[\bar{\omega}\left(\frac{1}{\sigma}\right)-\bar{\omega}(\sigma)\right]\left(\frac{1}{\sigma-\zeta}+\frac{1}{\sigma-\dfrac{1}{\zeta}}\right)d\sigma.$$

Les formules (3) et (5) pour le calcul de I et L peuvent s'écrire, en tenant compte de (6)

$$\mathrm{I}=-\frac{i}{4}\int_{\gamma}\bar{\omega}^2\left(\frac{1}{\sigma}\right)\omega(\sigma)\,d\omega(\sigma)-\frac{i}{4}\int_{-1}^{1}\bar{\omega}^2(\xi)\,\omega(\xi)\,d\omega(\xi),$$

$$\mathrm{L}=-\frac{1}{4}\int_{\gamma}f_0(\sigma)\,d\left[\omega(\sigma)\,\bar{\omega}\left(\frac{1}{\sigma}\right)\right]-\frac{1}{4}\int_{-1}^{1}f_0(\xi)\,d[\omega(\xi)\,\bar{\omega}(\xi)].$$

Mais les fonctions $\bar{\omega}_2(\zeta)\,\omega(\zeta)\,\omega'(\zeta)$ et $f_0(\zeta)\,d/d\zeta\,[\omega(\zeta)\,\bar{\omega}(\zeta)]$ sont holomorphes dans le demi-cercle $|\zeta|\leqq 1$, $\eta\geqq 0$ et donc les intégrales prises sur δ peuvent être remplacées par des intégrales prises sur $-\gamma$. On trouve donc

$$(13)\qquad \mathrm{I}=-\frac{i}{4}\int_{\gamma}\left[\bar{\omega}^2\left(\frac{1}{\sigma}\right)-\bar{\omega}^2(\sigma)\right]\omega(\sigma)\,d\omega(\sigma),$$

et

$$(14)\qquad \mathrm{L}=-\frac{1}{4}\int_{\gamma}f_0(\sigma)\,d\left\{\omega(\sigma)\left[\bar{\omega}\left(\frac{1}{\sigma}\right)-\bar{\omega}(\sigma)\right]\right\}.$$

3. *Exemple.* — Considérons comme exemple une barre ayant pour section transversale un demi-cercle de rayon a. On a, évidemment

$$z = \omega(\zeta) = a\zeta,$$
$$\omega(\sigma) = \bar{\omega}(\sigma) = a\sigma, \qquad \bar{\omega}\left(\frac{1}{\sigma}\right) = \frac{a}{\sigma}.$$

La fonction complexe de la torsion, donnée par (12) devient

$$f_0(\zeta) = ia^2\zeta^2 + \frac{a^2}{2\pi}\int_\gamma (1-\sigma^2)\left(\frac{1}{\sigma-\zeta} + \frac{1}{\sigma - \frac{1}{\zeta}}\right) d\sigma.$$

Par un calcul élémentaire, on obtient

$$f_0(\zeta) = \frac{ia^2\zeta^2}{2} + \frac{a^2}{\pi}\left(\zeta + \frac{1}{\zeta}\right) - \frac{a^2}{2\pi}\left(\zeta^2 + \frac{1}{\zeta^2} - 2\right)\ln\frac{1+\zeta}{1-\zeta} \quad (^4).$$

On a $I = \pi a^4/4$, et grâce à (14)

$$L = \frac{a^2}{2}\int_\gamma \sigma f_0(\sigma)\, d\sigma;$$

d'où, par un calcul facile,

$$L = a^4\left(\frac{\pi}{8} - \frac{2}{\pi}\right),$$

d'où finalement

$$D = a^4\mu\left(\frac{\pi}{2} - \frac{4}{\pi}\right) \quad (^5).$$

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) N. I. MUSKHELISHVILI, *Some Basic Problems on the Mathematical Theory of Elasticity*, Groningen, 1953.

(2) I. S. SOKOLNIKOFF, *Mathematical Theory of Elasticity*, Mc. Graw-Hill, 1956.

(3) C. JACOB, *Introduction mathématique à la mécanique des fluides*, Bucarest-Paris, 1959.

(4) A. E. H. LOVE, *A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*, New-York, 1944.

(5) A. C. STEVENSON, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, séries A, 237, 1938, p. 161-229.

(*Intr. Nic. Iorga* 5, *Bucarest* 22, *Roumanie.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Propriétés des opérateurs de collision linéaires. Gaz de Lorentz imparfaits.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Naze**, présentée par M. Joseph Pérès.

On donne une méthode directe de calcul de l'opérateur de collision linéaire des gaz lorentziens imparfaits pour des fonctions de distribution des vitesses non nécessairement isotropes. On retrouve en particulier l'opérateur connu dans le cas d'une fonction de distribution isotrope.

L'opérateur de collision linéaire K défini dans une précédente Note était relatif aux interactions entre particules de masses m et m_1. Les notations sont celles de [4], l'opérateur K différant ici par le facteur constant $N(\beta_1/\pi)^{3/2}$:

$$(1)\qquad K\varphi(\vec{c}) = N\left(\frac{\beta_1}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \iint e^{-\beta_1 c_1^2}\left(\varphi(\vec{c}') - \varphi(\vec{c})\right)\sigma(|\vec{c}_1 - \vec{c}|, \psi)\, \underline{dk}\, \underline{dc_1}.$$

On s'intéresse ici au cas m/m_1 petit, ainsi que cela se produit pour les collisions électrons-molécules ou électrons-ions. A ces collisions sont associés deux opérateurs :

— l'opérateur de « Lorentz parfait » K_L, déduit de K en négligeant m/m_1 devant 1 et c_1 devant c :

$$(2)\qquad K_L\varphi(\vec{c}) = N\int\left(\varphi\left(\vec{c} - 2\vec{k}(\vec{k}.\vec{c})\right) - \varphi(\vec{c})\right)\sigma(c, \psi)\, \underline{dk}, \qquad \vec{k}.\vec{c} = -c\cos\psi.$$

Y_{lm} étant une fonction sphérique d'ordre l, on a pour tout $y(c)$ isotrope [2] :

$$(3)\quad K_L(yY_{lm}) = -\nu_l y Y_{lm}, \qquad \nu_l(c) = 2\pi N\int_0^{\frac{\pi}{2}} (1 - P_l(-\cos 2\psi))\sigma(c, \psi)\sin\psi\, d\psi;$$

— l'opérateur de « Lorentz imparfait » K_{LI} est obtenu en négligeant les puissances de m/m_1 supérieures à 1, (i); le rapport c_1/c étant au plus de l'ordre de $(m/m_1)^{1/2}$, (ii). En fait K_{LI} n'a été explicité que sur le sous-espace des fonctions isotropes [1]

$$(4)\qquad K_{LI}\varphi(c) = \frac{d}{dc}\left\{e^{-\beta c^2}\frac{M}{2\beta}c^2\nu_1(c)\frac{d}{dc}\varphi\right\}, \qquad M = \frac{m}{m + m_1} = \frac{m}{m_1} + \ldots,$$

au moyen d'un développement limité en m/m_1 : la quantité à intégrer dans (1) dépendant de m/m_1 par l'intermédiaire de $\vec{c}'$ et de σ, il faut développer $\varphi(\vec{c}') - \varphi(\vec{c})$ et σ suivant m/m_1. Le premier développement ne présente pas de difficultés, tandis que le second fait apparaître les dérivées de σ qui, suivant le modèle d'interaction considéré, admettent $\psi = \pi/2$ pour pôle, et produisent ainsi des divergences au cours de l'intégration. Pour éviter cette difficulté, on évalue indirectement [1] les termes provenant du développement de σ en écrivant que pour $\varphi \equiv 1$, $K\varphi$ doit être identiquement nul [[4], § 1].

Aucune identité analogue n'étant connue lorsque φ est anisotrope, cette méthode ne peut être utilisée pour expliciter K_{L1} sur l'espace tout entier des fonctions de $\vec{c}$. On donne ici une méthode directe de calcul approché de K sous les hypothèses (i)-(ii) utilisant un développement en série de fonctions sphériques, et qui ne nécessite pas le développement limité de σ. On montre que l'opérateur induit par K sur tout sous-espace V_l de fonctions anisotropes d'ordre l [(4), § 2] peut être approché par un opérateur linéaire différentiel du second ordre (6) dont les coefficients sont fonction de ν_{l-1}, ν_l, ν_{l+1}. Pour $l = 0$, on retrouve (4).

Posant $\vec{v} = \vec{c} - \vec{c}_1$, $\vec{k}.\vec{v} = -v\cos\psi$, on a [(1), éq. (1)] :

$$\vec{c}' = \vec{v}' + \vec{c}_1 + 2M\vec{k}(\vec{k}.\vec{v})$$

et

$$\varphi(\vec{c}') - \varphi(\vec{c}) = (\varphi(\vec{c}') - \varphi(\vec{v}')) + (\varphi(\vec{v}') - \varphi(\vec{v})) + (\varphi(\vec{v}) - \varphi(\vec{c})).$$

Le développement du second membre suivant les puissances de $M = m/(m + m_1)$ limité au premier ordre, compte tenu de (ii) et de (2) est

$$(5)\quad \begin{cases} K\varphi(\vec{c}) = \int \left(\frac{\beta_1}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta_1 c_1^2}\, \underline{dc_1}\left(A_1 + \vec{c}_1.\vec{A}_2 + \frac{1}{2}\overrightarrow{\overrightarrow{c_1 c_1}}:\overrightarrow{\overrightarrow{A_3}} + A_4\right) + \ldots, \\ A_1 = K_L\varphi(\vec{v}), \qquad \vec{A}_2 = K_L\left(\frac{\vec{\partial}}{\partial v}\varphi(\vec{v})\right), \qquad \overrightarrow{\overrightarrow{A_3}} = K_L\left(\frac{\vec{\vec{\partial}}^2}{\partial v\,\partial v}\varphi(\vec{v})\right), \\ A_4 = -2NMc\int \vec{k}\,\frac{\vec{\partial}}{\partial v'}\varphi(\vec{v}')\cos\psi\,\sigma(v,\psi)\,\underline{dk}. \end{cases}$$

Tout V_l étant stable pour K [(4), § 2], il suffit de calculer K pour $\varphi \equiv y c^l C_{l0} \equiv y\mathcal{C}_{l0}$, $y(c)$ étant isotrope arbitraire, sachant que si $K(y\,\mathcal{C}_{l0}) \equiv \mathcal{C}_{l0} N_l y$, on a également $K(y\mathcal{C}_{lm}) \equiv \mathcal{C}_{lm} N_l y$.

Les contributions de A_1, $\vec{A}_2$, $\overrightarrow{\overrightarrow{A_3}}$, A_4 à (5) sont évaluées en tenant compte de (3) et de ce que $\vec{v} = \vec{c} - \vec{c}_1$ et de (i)-(ii). L'expression approchée de K, à des termes en m/m_1 d'ordre supérieur à 1 près, est

$$(6)\quad \begin{cases} K_{L1}(y(c)c^l Y_{lm}(\vec{c})) \equiv c^l Y_{lm}(\vec{c}) N_l y(c), \\ N_l y(c) \equiv -\nu_l y(c) + \frac{M}{2\beta} q_l y(c) + e^{\beta c^2} c^{2l+2} \frac{d}{dc}\left\{ e^{-\beta c^2} c^{2l+2} \frac{M}{2\beta} \mu_l \frac{d}{dc} y(c) \right\}, \\ \mu_l \equiv \frac{l+1}{2l+1}\nu_{l+1}(c) - \nu_l(c) + \frac{l}{2l+1}\nu_{l-1}(c), \\ q_l \equiv -\frac{1}{2}\nu_l'' + \frac{1}{c}(l\nu_{l-1}' - (l+1)\nu_l') + 2\beta l(\nu_l - \nu_{l-1}). \end{cases}$$

On remarque que l'ordre zéro en m/m_1 correspond à l'opérateur de Lorentz parfait et que pour $l = 0$ on retrouve le résultat connu (4). La formule (6) permet de calculer K_{L1} pour une fonction $\varphi(\vec{c})$ quelconque, donnée par son développement suivant les fonctions sphériques.

Pour une loi en $1/r^5$, ν_l est constant et l'on montre que les polynomes de Sonine $S_{l+1/2}^{(p)}(\beta c^2)$ ($p \geq 0$) constituent une base propre de N_l, les valeurs propres étant $\lambda_{lp} = \nu_l + M(2p\,\mu_l + l(\nu_{l-1} - \nu_l))$. On retrouve le résultat obtenu pour m/m_1 quelconque ([5]) et l'on vérifie que ces valeurs de λ_{lp} sont les débuts des développements des valeurs propres de K suivant m/m_1 [([5]), § 2].

Pour une loi d'interaction quelconque, le spectre de l'opérateur de Sturm-Liouville N_l peut être étudié par un procédé analogue à celui utilisé dans le cas isotrope ([3]).

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) S. CHAPMAN et T. G. COWLING, *The mathematical theory of non-uniform gases*, Cambridge, 2e éd. reprinted, 1958, p. 346.

(2) M. BAYET, J.-L. DELCROIX et J.-F. DENISSE, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 795.

(3) M. BAYET, J.-L. DELCROIX et J.-F. DENISSE, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 923.

(4) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 651.

(5) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 854.

HYDRAULIQUE. — *Étude d'un réservoir d'air placé directement sur une conduite.* Note (*) de MM. **Désiré Le Gourrières** et **Jean Nougaro**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons fourni les principaux éléments d'une méthode graphique pour l'étude des coups de bélier d'onde sur les conduites munies de réservoirs d'air.

Nous allons préciser les particularités de cette méthode sur un exemple correspondant à un réservoir d'air que nous supposerons placé sur une conduite à un changement de caractéristiques.

Considérons le système représenté par la figure 1, L_1, L_2, f_1, f_2, a_1, a_2 désignent respectivement les longueurs, les sections et les célérités des ondes dans les conduites Aa et bB.

A un instant donné que nous prendrons comme instant origine, on introduit une perturbation dans le réseau en manœuvrant la vanne B.

Lieux des points de fonctionnement a_t et b_t. — 1° Le point a_t se trouve sur la droite de pente $-a_1/gf_1$ issue du point $A_{t-(L_1/a_1)}$, l'onde descendant le courant pour aller de A en a.

2° Le point b_t se trouve sur la droite de pente $+a_2/gf_2$ issue du point $B_{t-(L_2/a_2)}$, l'onde remontant le courant pour aller de B en b.

Lieu Bergeron de r_t. — A tout instant on a, à la bifurcation : $\xi_r = \xi_a = \xi_b$; a, b, r étant très rapprochés et $q = q_b - q_a$, équation de continuité.

Le lieu Bergeron de r_t est donc une droite Δ de point courant M tel que $\overline{KM} = \overline{KN} - \overline{KL}$ (*fig.* 2), les points K, L, N étant des points de même ordonnée que le point M, appartenant respectivement à l'axe $O\xi$ et aux droites lieux de a_t et de b_t.

Lieu γ de r_t. — Partons d'un point M_1, de la droite Δ d'abscisse q'_1 supposée égale à q_t. La droite d'équation $\Delta V = +q\,\Delta t$ donne immédiatement pour $q = q_{\text{moyen}} = [(q_{t-\Delta t} + q'_1)/2]\,\Delta t$ la variation correspondante ΔV_1 du volume de l'air emprisonné (le signe + provient du sens positif choisi pour le débit q).

L'horizontale passant par le point de la courbe $\xi(V)$ d'abscisse $V_{t-\Delta t} + \Delta V_1$ coupe la verticale de M_1, en un point P_1.

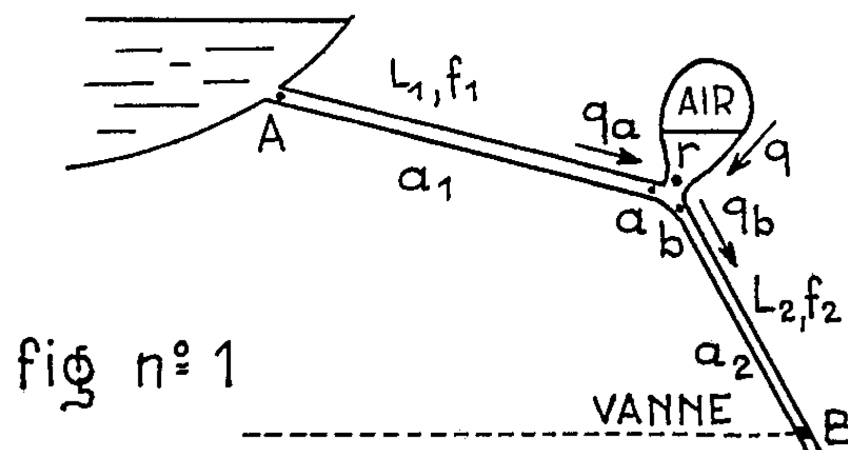
En recommençant la construction pour un point M_2 nous obtenons un point P_2.

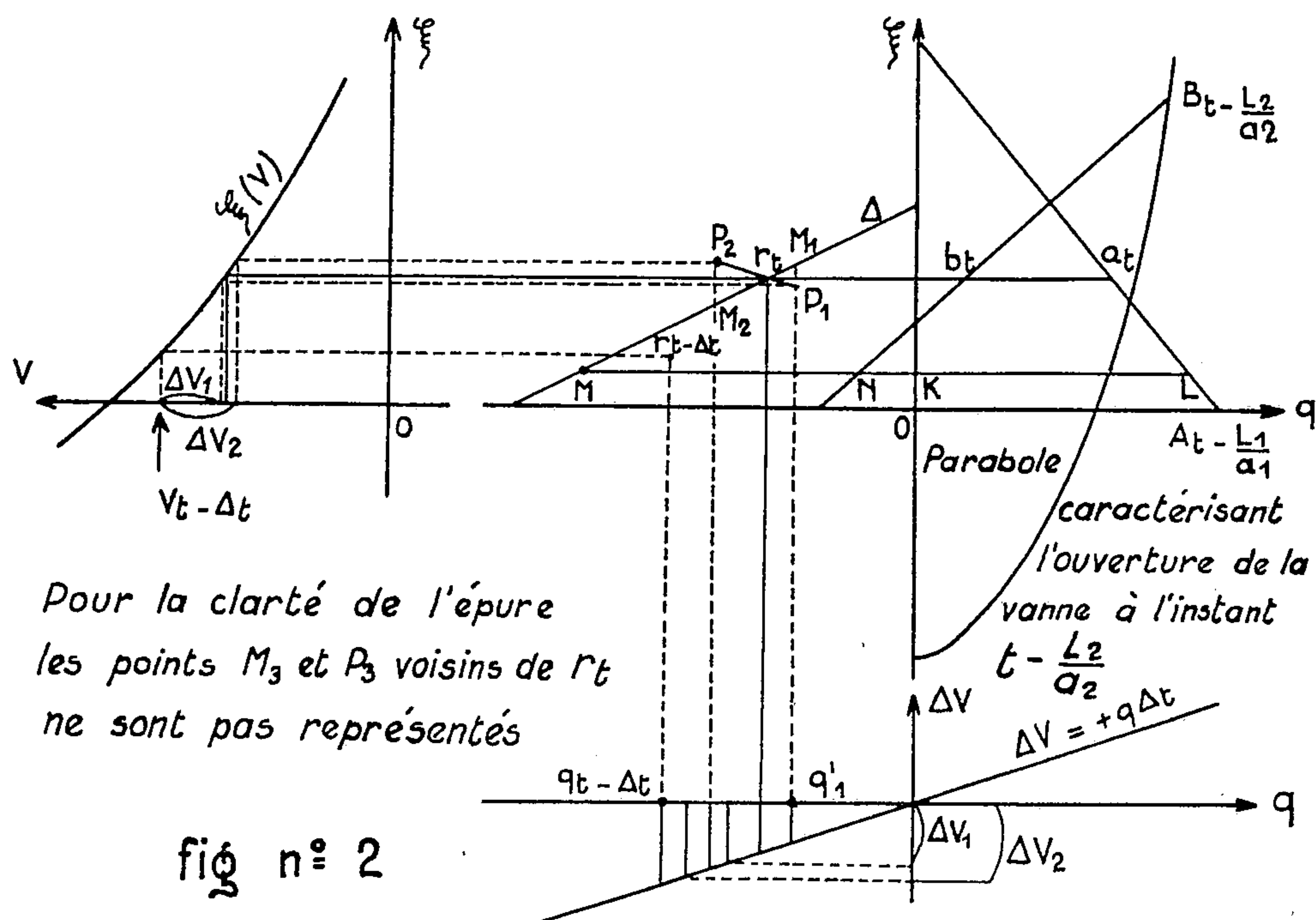
La droite $P_1 P_2$ coupe la droite Δ (lieu Bergeron de r_t) en un certain point que nous appellerons M_3. Appliquons une nouvelle fois la construction précédente à partir de M_3. Nous obtenons un point P_3.

La courbe $P_1 P_2 P_3$ qui n'est autre que le lieu γ coupe la droite Δ, lieu Bergeron de r_t, en un point très voisin de r_t qu'on peut confondre le plus souvent avec r_t. On le vérifiera. Si la précision n'est pas suffisante, on appli-

quera la méthode à partir de ce nouveau point et ainsi de suite jusqu'à ce que satisfaction soit obtenue.

r_t étant déterminé, l'horizontale passant par r_t coupe les droites lieux de a_t et de b_t, respectivement aux points a_t et b_t. Nous avons vu, en effet, que $\xi_r = \xi_a = \xi_b$ à tout instant.





Pour résoudre le problème, il suffit donc de partir des conditions initiales qui sont : pour $t = 0$, $\xi = 0$ pour tout le système, $q = 0$, $q_A = q_a = q_b = q_B =$ débit permanent initial.

La méthode indiquée ci-dessus permet de déterminer de proche en proche, avec précision et rapidité, tous les points de fonctionnement voulus.

Remarque. — On voit qu'on est amené à prendre comme unité de temps Δt un diviseur commun à L_1/a_1 et L_2/a_2.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1717.

ASTROPHYSIQUE. — *Le spectre de* Nova Herculis 1960 *dans le proche infrarouge.* Note de M. Jean Dufay, Mlle Marie Bloch et Mme Yvette Andrillat, présentée par M. André Danjon.

Dominé au début par le multiplet O I 8 446 Å, le spectre infrarouge est caractérisé plus tard par les fortes raies de C II et C IV, accompagnées de plusieurs émissions non identifiées dans les étoiles de Wolf-Rayet des séquences WC et WN. A la fin d'août [Fe XI] 7 892 Å a disparu et la plus forte raie appartient à [O II].

1. Du 11 mars au début d'avril, le spectre de *Nova Herculis* 1960 a été photographié, à l'Observatoire de Haute-Provence, jusqu'à 8 900 Å, avec le spectrographe à réseau, au foyer coudé du télescope de 193 cm (39 Å/mm). On s'est servi ensuite d'un nouveau spectrographe à réseau moins dispersif (235 Å/mm) au foyer du télescope de 120 cm et surtout du spectrographe à un prisme de flint monté sur le même instrument (435 Å/mm à 7 000 Å, 636 Å/mm à 8 000 Å).

Le 11 mars la plus forte émission, au-delà de 7 000 Å, correspond au multiplet 8 446 Å de O I. Puis viennent He I 7 065 Å, une bande double d'origine douteuse 8 212-8 240 Å, le multiplet 7 774 de O I et un groupe complexe de longueur d'onde supérieure à 8 650 Å, où paraît dominer N I 8 680 Å. Mais les raies C II 7 236-7 231 Å sont déjà intenses et la raie [Fe XI] 7 892 Å, caractérisée pour la première fois dans le spectre de *Nova R S Ophiuchi* 1958 (1) est bien visible à partir du 23 mars au moins. Elle s'est déjà sensiblement renforcée le 1er avril. Entre ces deux dates est apparue la raie C I V 7 726 Å, qui, le 1er avril, est déjà aussi intense que O I 7 774 Å.

Le 27 avril, les raies de O I ont presque complètement disparu, à l'exception de 8 446, qui domine toujours le spectre infrarouge. Comme dans le cas de *R S Ophiuchi* 1958, elle est alors excitée par fluorescence sous l'action de L_β (2). L'intensité de [Fe XI] 7 892 a augmenté en même temps que celle de la raie rouge de la couronne solaire [Fe X] 6 374 Å.

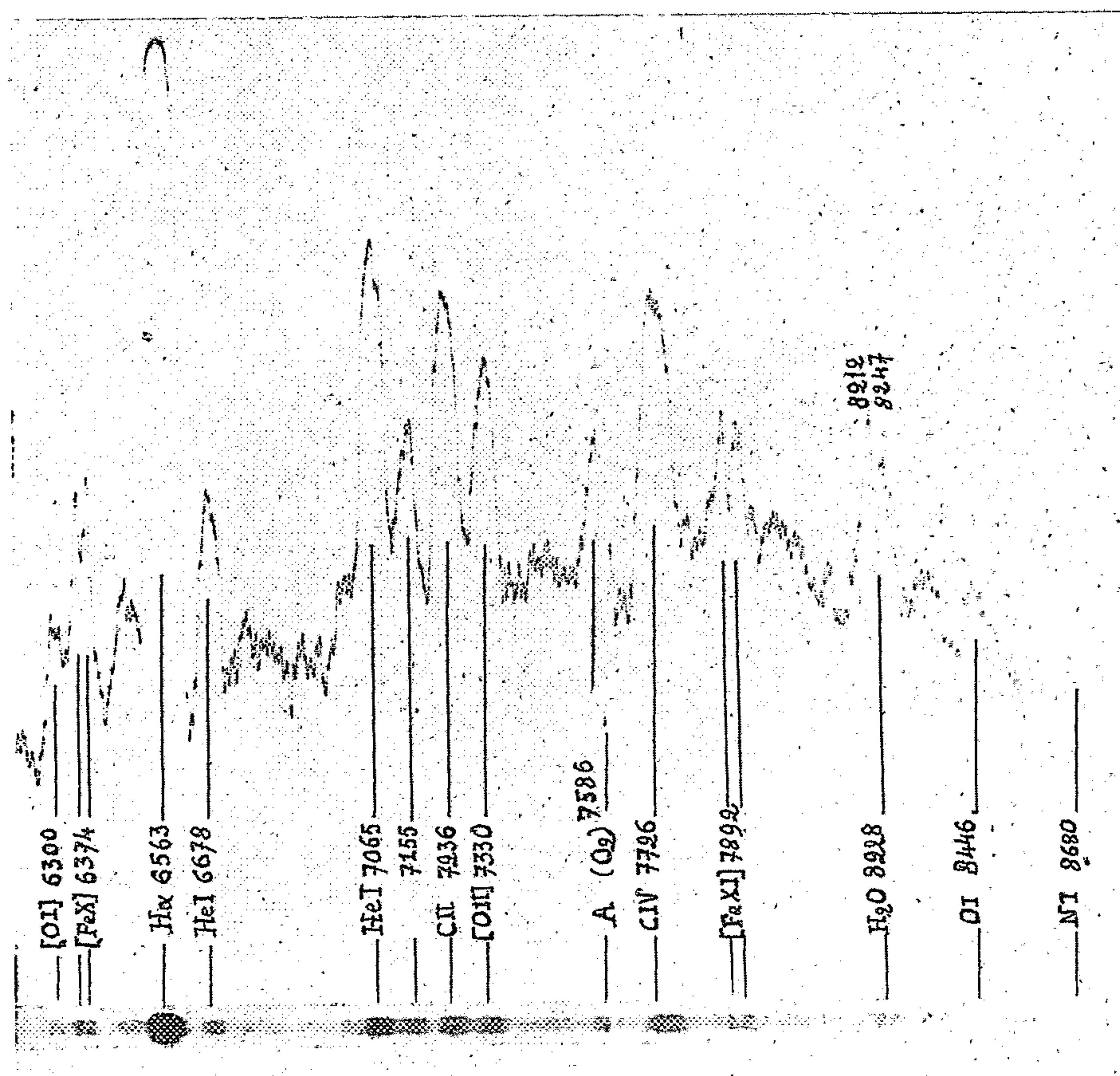
La prépondérance de O I 8 446 Å s'atténue en mai, tandis que se renforcent C IV 7 726, [Fe XI] 7 892 et une raie voisine de 7 580 Å, coupée vers les grandes longueurs d'onde par la bande d'absorption atmosphérique A de O_2.

Au début de juillet O I 8 446 s'est complètement effondrée. C II 7 236 et C IV 7 726 sont à peu près à égalité. L'intensité de 7 580 augmente, comme celle du groupe [O II] 7 330 Å, faiblement visible depuis le mois d'avril. Abstraction faite de [Fe XI], de [O II] et de la bande 8 212-8 240 Å, le spectre infrarouge de la Nova ressemble alors beaucoup à celui d'une étoile de Wolf-Rayet de la séquence du carbone (*fig.* 1) (3).

Enfin le 25 août, [O II] 7 330 est devenue la plus forte raie infrarouge. Une émission voisine de 7 155 Å a pris une assez grande intensité. C II 7 236

et C IV 7 726 subsistent, ainsi que la bande 8 212-8 240, mais les multiplets O I 8 446 et N I 8 680 ne sont plus représentés que par des raies très faibles. [Fe XI] a pratiquement disparu en même temps que [Fe X].

2. Sur les clichés pris en mars et au début d'avril (39 Å/mm), bien des émissions apparaissent hachées par les raies telluriques de l'oxygène et



Spectre infrarouge de *Nova Herculis*, le 3 août 1960.
Spectrographe à réseau, dispersion 235 Å/mm. Pose 4 h 45 m
(plaque Eastman 1 N hypersensibilisée).

de la vapeur d'eau, car l'étoile est basse sur l'horizon. La structure des émissions les moins perturbées par l'absorption atmosphérique est semblable à celle des raies bleues et violettes à la même époque ([4]). Toutes les raies sont très larges et présentent plusieurs maximums, dont le plus important est décalé vers le rouge de + 520 km/s environ et dont le plus déplacé correspond à une vitesse radiale de l'ordre de + 1 000 km/s.

L'intensité relative des diverses composantes change en avril, comme dans la région violette du spectre ([4]) et le maximum le moins déplacé devient le plus intense. Cependant les raies de [Fe XI] et [Fe X] montrent, surtout en juillet et août, une structure tout à fait différente, rappelant celle

de [Fe VII] 3 587 Å ([4]). Elles présentent deux maximums de même intensité, séparés par une profonde dépression, dont la distance, exprimée en vitesse radiale, vaut 1 150 à 1 200 km/s.

3. L'origine de plusieurs émissions demeure douteuse. C'est le cas de la bande 8 212-8 240 Å, coupée à 8 228 Å, par un minimum étroit et profond. Il s'agit fort probablement de la bande observée dans les étoiles de Wolf-Rayet de la séquence de l'azote ([3]), bien que la composante de courte longueur d'onde soit la plus forte dans le spectre de *Nova Herculis* et la plus faible dans celui des étoiles WN. La contribution du multiplet N I 8 216, qui aurait pu être importante en mars, doit être négligeable après l'effondrement des raies de N I et de O I. Inversement, il est fort improbable que He II 8 236,8 (5-9) intervienne avant l'apparition des raies de la série de Fowler, à la fin de mars. Quant à la coupure à 8 228 Å, elle se retrouve dans les étoiles de toutes les classes spectrales et nous pouvons l'attribuer avec certitude à l'absorption atmosphérique. Elle représente la plus forte raie de la bande (000,211) de la molécule H_2O (8 228,3 Å).

L'émission qui précède immédiatement la bande d'absorption A de O_2 a été observée dans les étoiles de Wolf-Rayet des séquences du carbone et de l'azote ([3]). Elle coïncide avec un paquet d'assez fortes raies de C III ([5]), mais l'absence de la raie infrarouge la plus intense de C III, à 8 500 Å, rend l'assimilation douteuse. La contribution de He II 7 592,7 Å (5-10) ne peut être écartée *a priori*, puisque la série de Fowler était intense lorsque la raie est apparue.

Il paraît enfin tout à fait impossible d'attribuer à la faible raie C III 7 158,4 Å l'émission voisine de 7 155 Å, renforcée au mois d'août, qui se trouve aussi dans les étoiles WC. Mais on peut la rapprocher de O IV 7 152,6 Å, car la raie 4 798 Å, caractéristique de O IV dans la région bleue, a aussi été observée.

([1]) J. Dufay, M. Bloch, Ch. Bertaud et M. Dufay, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1316.
([2]) J. Dufay, M. Bloch, Ch. Bertaud et M. Dufay, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 631.
([3]) P. Swings et P. D. Jose, *Astrophys. J.*, 111, 1950, p. 513; Y. Andrillat, *Suppléments aux Annales d'Astrophysique*, fascicule n° 2, 1956.
([4]) J. Dufay, M. Bloch et D. Chalonge, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1969.
([5]) B. Edlen, *Vistas in astronomy*, Pergamon Press, London, 2, 1956, p. 1456.

(*Observatoires de Lyon et de Haute-Provence.*)

RELATIVITÉ. — *Sur une modification des théories pentadimensionnelles destinée à éviter certaines difficultés de la théorie de Jordan-Thiry.* Note (*) de M. **Heinrich Leutwyler**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les équations du champ adoptées par Y. Thiry [1]

$$(1)\qquad S_{\alpha\beta} = r u_\alpha u_\beta \qquad (\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3, 4;\ i, k = 1, 2, 3, 4;\ x^4 = ct)$$

conduisent à des difficultés dans la définition d'une variation à symétrie sphérique [2] et aussi dans l'obtention d'équations approchées du mouvement [3].

En effet K. Just a montré que l'application de (1) au calcul du champ de gravitation créé par une masse neutre possédant la symétrie sphérique conduisait à modifier d'un facteur 5/4 la valeur prévue pour l'avance du périhélie de Mercure. Cette conclusion est indépendante du choix de la métrique quadridimensionnelle (métrique conforme).

D'autre part les équations classiques du mouvement des particules chargées ne résultent pas des principes de la théorie. Si l'on calcule la force de Lorentz, on constate l'apparition d'un terme supplémentaire prépondérant dû à la 15e variable de champ. Cette difficulté provient du fait suivant : si les forces de gravitation sont négligeables par rapport aux forces électromagnétiques, la prépondérance de la 15e composante du tenseur d'énergie mène à

$$R_{00} \gg R_{0i}, \qquad \partial_\lambda \underset{1}{\Gamma}{}^{\lambda}_{00} \gg \partial_\lambda \underset{1}{\Gamma}{}^{\lambda}_{0i}.$$

La loi des géodésiques de l'espace pentadimensionnel contient donc un terme $\Gamma^i_{00}\, u^0\, u^0$ qui est prépondérant sur la force de Lorentz représentée par $2\,\Gamma^i_{0k}\, u^0\, u^k$.

Il semble donc nécessaire de modifier les équations (1). Or, dans une théorie pentadimensionnelle, la covariance peut être exigée seulement vis-à-vis des transformations conservant la cylindricité. (En ce sens, la composante γ_{00} du tenseur métrique est un invariant.) Nous exigerons que la fonction d'action soit extrémale sous les seules variations cylindriques et appliquerons par conséquent le principe variationnel à une intégrale portant sur l'espace quotient.

Dans le cas du vide, le principe variationnel le plus simple serait donc

$$(2)\qquad \partial \int \underset{5}{R}(\Gamma)\sqrt{-g}\, d\tau_4 = 0, \qquad \underset{5}{R}(\Gamma) = \gamma^{\mu\nu} \underset{5}{R}_{\mu\nu}(\Gamma),$$

g étant le déterminant de la métrique de l'espace quotient, métrique définie par les formules usuelles

$$(3)\qquad \gamma_{ik} = g_{ik} - \beta^2 V^2 \varphi_i \varphi_k, \qquad \gamma_{i0} = -\beta V^2 \varphi_i, \qquad \gamma_{00} = -V^2.$$

Pour trouver le principe variationnel valable dans le cas intérieur nous

nous laissons guider par la considération suivante : en théorie pentadimensionnelle, la métrique possédant un sens physique est la métrique quadridimensionnelle, puisque la condition $ds^2 > 0$ n'est réalisée que par cette métrique.

Pour le cas intérieur, nous substituerons donc comme condition supplémentaire,

$$(4) \qquad g_{ik}\, dx^i\, dx^k = ds^2 \qquad \left(\frac{dx^\mu}{ds} = u^\mu\right),$$

à la condition correspondante dans V_5. En utilisant les multiplicateurs de Lagrange, cette condition peut être incluse dans le principe variationnel. En substituant en même temps (3) en (4), nous obtenons

$$(5) \qquad \delta\int\left[\sqrt{\frac{-\gamma}{\gamma_{00}}}\gamma^{\mu\nu}\, R_{\mu\nu}(\Gamma) - \psi\left[\left(\gamma^{\mu\nu} - \frac{\delta_0^\mu\, \delta_0^\nu}{\gamma_{00}}\right)u_\mu u_\nu\right]\right] d\tau_4 = 0.$$

avec le multiplicateur de Lagrange

$$g_{ik}\, dx^i dx^k = \left(\gamma_{ik} - \frac{\gamma_{i0}\gamma_{k0}}{\gamma_{00}}\right)\gamma^{i\lambda}\gamma^{k\sigma}\, dx_\lambda\, dx_\sigma$$

$$= \left(\gamma^{\lambda\sigma} - \frac{\partial_0^\lambda \partial_0^\sigma}{\gamma_{00}}\right) dx_\lambda d_\sigma.$$

Pour évaluer les variations en $\Gamma_{\mu\nu}^\rho$ nous transformerons la métrique en posant

$$(6) \qquad \alpha_{\mu\nu} = V^{-\frac{2}{3}}\gamma_{\mu\nu}.$$

Nous obtenons ainsi pour ces seules variations

$$(7) \qquad \delta\int\sqrt{\alpha}\,.\,\alpha^{\mu\nu}\, R_{\mu\nu}(\Gamma)\, d\tau_4 = 0.$$

Il résulte de (7) que la connexion affine de l'espace pentadimensionnel est égale aux symboles de Christoffel formés à l'aide de la métrique auxiliaire $\alpha_{\mu\nu}$. Il est intéressant de constater que cette métrique, correspond à la métrique conforme proposée par F. Hennequin ([4]). Avec $U = V^{2/3}$, nous obtenons

$$(8) \qquad \alpha_{ik} = U^{-1} g_{ik} - \beta^2 U^2 \varphi_i \varphi_k, \qquad \alpha_{i0} = -\beta U^2 \varphi_i, \qquad \alpha_{00} = -U^2.$$

En exécutant les variations du tenseur $\gamma^{\mu\nu}$ et en substituant dans les équations du champ les conditions de liaison obtenues, nous trouvons

$$(9_1) \qquad S_{ik}(g) - \frac{\beta^2 V^2}{2}\tau_{ik} - \frac{2}{3}\frac{\partial_i V\, \partial_k V}{V^2} + \frac{1}{3} g_{ik}\frac{\partial_r V\, \partial^r V}{V^2} = \frac{\psi}{\sqrt{-g}} u_i u_k,$$

$$(9_2) \qquad -\frac{\beta V^2}{2}\nabla^r F_{ir} - \beta V(\partial^r V) F_{ir} = \frac{\psi}{\sqrt{-g}} u_i u_0,$$

$$(9_3) \qquad \frac{2}{3}(V \square V - \partial^r V\, \partial_r V) + \frac{\beta^2 V^4}{4} F_{ik} F^{ik} = 0.$$

On a posé

$$(10) \qquad F_{ik} = \partial_i \varphi_k - \partial_k \varphi_i$$

∇_r désigne la dérivée covariante par rapport à g_{ik} et τ_{ik} le tenseur de Maxwell.

Le cas gravitation pur admet donc la solution V = Cte et nous retrouvons les résultats de la théorie de la Relativité générale.

D'autre part les équations du mouvement, obtenues à partir des équations du champ sont

$$u^i \nabla_i u_k = \beta F_{ki} u^i u_0. \tag{11}$$

Les termes supplémentaires contenant les variations de V disparaissent; pourtant dans le cas électromagnétique, V peut ne pas être constant, ce qu'exige la 15[e] équation.

En résumé le principe variationnel (5) évite donc les difficultés signalées sans se réduire à une théorie à 14 variables de champ.

(*) Séance du 10 octobre 1960.

(1) Y. THIRY, *Thèse*, 1950.
(2) K. JUST, *Z. Nat.*, 14, 1959, p. 751.
(3) A. SURIN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1270.
(4) F. HENNEQUIN, *Thèse*, 1956.

RELATIVITÉ. — *Sur les identités et les conditions de conservation en théorie de Jordan-Thiry.* Note de Mme **Aline Surin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les notations non précisées dans cette Note sont celles de F. Hennequin ([1]).

Les identités de conservation de V_5 se traduisent en termes de V_4 ([2]) selon des identités qui nous seront utiles dans ce travail. Les conditions de conservation de V_5 peuvent aussi se traduire en terme de V_4. Nous allons montrer que ces conditions de conservation de V_5 sont équivalentes à des conditions de conservation de V_4 qu'on pouvait d'ailleurs obtenir directement à partir d'identités de V_4.

1. *Lemme préliminaire.* — Si sur V_5 est défini un tenseur $A_{\alpha\beta}$ invariant par le groupe d'isométries, on peut calculer $D_{\underline{\beta}} A_{\underline{0}}{}^{\underline{\beta}}$ et $D_{\underline{\beta}} A_{\underline{i}}{}^{\underline{\beta}}$ en termes de V_4 par les formules

$$\text{(I)} \qquad \begin{cases} D_{\underline{\beta}} A_{\underline{0}}{}^{\underline{\beta}} = \dfrac{1}{\xi^2} \nabla_{\underline{j}} \left[\xi^2 \Theta_{\underline{0}}{}^{\underline{j}} \right], \\ D_{\underline{\beta}} A_{\underline{i}}{}^{\underline{\beta}} = \nabla_{\underline{j}} A_{\underline{i}}{}^{\underline{j}} + \dfrac{\partial_{\underline{j}} \xi}{\xi} A_{\underline{i}}{}^{\underline{j}} + \dfrac{\partial_{\underline{i}} \xi}{\xi} A_{\underline{0}\underline{0}} - \dfrac{1}{2} \xi \beta F_{\underline{i}\underline{j}} \left(A_{\underline{0}}{}^{\underline{j}} + A^{\underline{j}}{}_{\underline{0}} \right). \end{cases}$$

Nous avons établi ce résultat en supposant d'abord la métrique de $V_5 > 0$, puis en passant à une métrique hyperbolique normale. Nous avons aussi utilisé les coefficients de rotation de Ricci, $\gamma_{\alpha\beta\lambda}$.

2. *Traductions des identités de conservation de* V_5 *dans* V_4. — $S_{\alpha\beta}$ étant le tenseur d'Einstein de V_5 :

$$D_\beta S_\alpha{}^\beta \equiv 0.$$

D'après (I), (1) peut se traduire en termes de V_4 et en repères orthonormés par

$$\nabla_{\underline{j}} \left[\xi^2 S_{\underline{0}}{}^{\underline{j}} \right] \equiv 0,$$
$$\nabla_{\underline{j}} S_{\underline{i}} - \beta \xi F_{\underline{i}\underline{j}} S_{\underline{0}}{}^{\underline{j}} + \frac{\partial_{\underline{i}} \xi}{\xi} S_{\underline{0}\underline{0}} + \frac{\partial_{\underline{j}} \xi}{\xi} S_{\underline{i}}{}^{\underline{j}} \equiv 0.$$

Or on sait ([1]) exprimer $S_{\underline{\alpha}\underline{\beta}}$ en fonction des tenseurs d'Einstein et de Ricci de V_4, $\hat{S}_{\underline{i}\underline{j}}$ et $\hat{R}_{\underline{i}\underline{j}}$.

Les identités précédentes s'écrivent alors en coordonnées locales :

$$\text{(2)} \qquad \nabla_j \nabla_m H^{mj} \equiv 0.$$

$$\text{(2')} \qquad \nabla_j [\xi S_i{}^j - 2\pi c^2 \beta^2 \mathcal{T}_i{}^j - \nabla_i \partial^j \xi + \partial_i^j \Delta \xi] - \frac{\beta^2}{2} F_{ij} \nabla_m H^{mj} + \partial_i \xi \left(\frac{1}{2} \hat{R} + \frac{3}{4} \beta^2 \xi^2 F^2 \right) \equiv 0.$$

L'identité (2) se vérifie en tenant compte uniquement de l'antisymétrie de H^{mj}. En réalité, l'identité (2') est entraînée par les identités suivantes qu'on peut vérifier :

$$(a) \qquad -2\pi c^2\beta^2\nabla_j \mathcal{C}'_i{}^j - \frac{\beta^2}{2} F_{ij}\nabla_m H^{mj} + \frac{3}{4}\beta^2\xi^2 F^2 \partial_i\xi \equiv 0,$$

$$(b) \qquad -\nabla_j(\nabla_i \partial^j\xi - \delta_i^j \Delta\xi) + \partial_j\xi \hat{S}_i{}^j + \frac{1}{2}\partial_i\xi \hat{R} \equiv 0,$$

$$(c) \qquad \nabla_j \hat{S}_i{}^j \equiv 0.$$

3. *Traduction des conditions de conservation de* V_5 *en termes de* V_4. — On peut, soit traduire en termes de V_4 $D_\beta\, \Theta_\alpha{}^\beta = 0$, soit transformer les identités (2) et (2') en utilisant les équations de champ de V_5 traduites dans V_4 ([1]). Par ces deux méthodes, on obtient les conditions

$$(3) \qquad \nabla_j[\xi\Theta_0{}^j] = 0,$$

$$(3') \qquad \nabla_j \hat{\Theta}_i{}^j - \beta F_{ij}\Theta_0{}^j + \frac{\partial_i\xi}{\xi^3}\Theta_{00} + \frac{\partial_j\xi}{\xi}\hat{\Theta}_i{}^j = 0,$$

$\Theta_{\alpha\beta}$ étant le tenseur d'impulsion-énergie de V_5, Θ^{ij} définit intrinsèquement sur V_4 un tenseur

$$\hat{\Theta}^{ij} = \Theta^{ij},$$
$$\hat{\Theta}^{\underline{ij}} = \hat{\Theta}^{\underline{ij}},$$
$$\hat{\Theta}_i{}^j = g_{im}\Theta^{mj}.$$

La condition (3) est une condition de conservation de V_4. La condition (3') peut se traduire par une condition de conservation de V_4, en utilisant les équations de champ de V_5 traduites dans V_4 et les identités (*a*) et (*b*) :

$$(3'') \qquad \nabla_j\left[\hat{\Theta}_i{}^j + \frac{\beta^2}{\xi}2\pi c^2\mathcal{C}'_i{}^j + \frac{1}{\xi}(\nabla_i\partial^j\xi - \delta_i^j\Delta\xi)\right] = 0.$$

4. *Conditions de conservations obtenues directement à partir des équations de champ de* V_4. — A partir des identités de V_4 :

$$\nabla_j \hat{S}_i{}^j \equiv 0,$$
$$\nabla_j \nabla_m H^{mj} \equiv 0.$$

et des équations de champ écrites dans V_4, nous obtenons immédiatement les conditions de conservation (3) et (3'').

(1) F. Hennequin, *Thèse*, Gauthier-Villars, Paris, 1958, p. 43-50.

(2) Dans ce travail, nous supposons V_4 munie de la métrique quotient et non d'une métrique conforme.

RELATIVITÉ. — *Isothermie approchée et quantification pour la métrique de Rosen.* Note de M. **Philippe Droz-Vincent**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un processus de quantification des ondes planes de Rosen est indiqué, dans le cadre d'un système de coordonnées dont on justifie d'abord le choix.

1. La métrique proposée par Rosen ([1])

$$ds^2 = e^{2\varphi}(d\tau^2 - d\xi^2) - u^2(e^{2\beta}\,d\eta^2 + e^{-2\beta}\,d\zeta^2), \tag{1}$$

où β et φ sont des fonctions de la seule variable

$$u = \tau - \xi$$

constitue un exemple de radiation gravitationnelle pure ([2]). Moyennant un changement de coordonnées indiqué par H. Bondi ([3]) et tel que

$$t - x = \tau - \xi,$$

on peut la mettre sous la forme suivante ($\beta' = d\beta/du$, etc.)

$$ds^2 = dt^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2 + 2\beta'\left[(y\,dy - z\,dz)\,du - (y^2 - z^2)\frac{du^2}{u}\right] - \beta'^2(t^2 - x^2)\,du^2. \tag{2}$$

Les équations d'Einstein et les conditions de régularité usuelles sont satisfaites si l'on prend

$$2\varphi' = u\beta'^2, \tag{3}$$

la fonction β' étant de classe C^1, nulle en dehors d'un segment (u_0, u_1) tel que $u_0 > 0$.

Quand φ et β sont nuls, ds^2 se réduit à la métrique $d\bar{s}^2$ d'un espace de Minkowski dont (x, y, z, t) sont les coordonnées cartésiennes. Dans le cas général ces coordonnées restent privilégiées. En effet, dans le système (x, y, z, t), les $\partial_\mu \mathcal{G}^{\mu\alpha}$ coïncident avec la densité

$$\mathcal{F}^\alpha = -\mathcal{G}^{\mu\nu} R_{\mu\nu}{}^\alpha \tag{4}$$

($\mathcal{G}^{\mu\nu}$, densités associées aux $g^{\mu\nu}$, $R_{\mu\nu}{}^\alpha$, différence entre la connexion $\Gamma^\alpha_{\mu\nu}$ et celle de $d\bar{s}^2$).

Dans l'hypothèse du champ faible, β' et ses dérivées sont des quantités du premier ordre, tandis que, d'après (3) φ' est d'ordre 2. Afin d'évaluer l'ordre des $\mathcal{F}^\alpha$ effectuons en sens inverse la transformation de Bondi, ce qui nous ramène à l'emploi des coordonnées (ξ, η, ζ, τ). On peut toujours choisir les constantes de la transformation de telle sorte que β et φ soient respectivement d'ordre 1 et d'ordre 2. Ainsi, au premier ordre, les $\mathcal{G}^{\mu\nu}$ ne dépendent que de u et β tandis que les $R_{\mu\nu}{}^\alpha$ dépendent de β, β' et u.

Alors la partie principale de $\mathcal{F}^\alpha$ ne dépend que de u, β et β'.

Remarquons que le changement de fonction

(5) $$\beta \to -\beta$$

équivaut à permuter η et ζ. Donc $\mathcal{F}^1$ et $\mathcal{F}^4$ restent inchangés dans cette transformation. On en déduit que ces quantités sont du second ordre. Le tenseur métrique étant diagonal, nous avons

$$\mathcal{F}^2 = \sum_{\mu=\nu} \mathcal{G}^{\mu\nu} R_{\mu\nu}{}^2,$$

et d'autre part les formules de H. Dingle ([4]) s'appliquent. Elles montrent que les $\Gamma^2_{\nu\mu}$, donc aussi les $R_{\mu\nu}{}^2$, sont nuls pour $\mu = \nu$. Par suite $\mathcal{F}^2$ est nul. Puisque $\mathcal{F}^2$ et $\mathcal{F}^3$ s'échangent dans (5), alors $\mathcal{F}^3$ est aussi nul.

Lorsqu'on revient aux coordonnées (x, y, z, t), les $\mathcal{F}^\alpha$ restent du second ordre, car la transformation de Bondi est régulière quand $\beta \to 0$. C'est dire que les $\partial_\mu \mathcal{G}^{\mu\alpha}$ sont du deuxième ordre, ou encore : les coordonnées (x, y, z, t) qui figurent dans (2) sont isothermes en première approximation.

2. La quantification s'effectue en remplaçant dans (2) la fonction $\beta'(u)$ par un « nombre-q » (opérateur). La propriété d'isothermie nous invite à choisir que x, y, z, t restent des « nombres-c » (nombres de l'algèbre élémentaire). Alors les (ξ, η, ζ, τ) deviennent forcément des nombres-q.

L'énergie peut être définie par $\int \mathcal{T}^4{}_4\, dx \wedge dy \wedge dz$ dans (x, y, z, t), à l'aide du pseudo-tenseur ([5])

(6) $$\mathcal{T}^\mu{}_\nu = \Gamma^\rho_{\beta\rho}\, \partial_\nu\, \mathcal{G}^{\mu\beta} - \Gamma^\mu_{\alpha\beta}\, \partial_\nu\, \mathcal{G}^{\alpha\beta} - \delta^\mu{}_\nu\, \mathcal{L}$$

déduit du pseudo-lagrangien

(7) $$\mathcal{L} = \mathcal{G}^{\mu\nu}(\Gamma^\beta_{\mu\alpha}\Gamma^\alpha_{\nu\beta} - \Gamma^\alpha_{\mu\nu}\Gamma^\beta_{\alpha\beta}).$$

L'expression (2) de la métrique permet de prévoir pour $\mathcal{T}^4{}_4$ un développement en série selon les puissances de β' dont les coefficients sont linéaires en β''. La transformation (5) étant équivalente à l'échange de x et y laisse $\mathcal{T}^4{}_4$ invariant. On n'a donc que des termes en

$$\beta'^{2p} \quad \text{et} \quad \beta'^{2p}\beta'\beta'' \qquad (p \text{ entier} \geqq 0).$$

Nous limitant au cas où, dans la théorie classique, β' est $\geqq 0$, posons

(8) $$\beta'^2 = f^* f, \qquad f = \sum_{-\infty}^{\infty} A_k \exp ik U,$$

$$U = \frac{2\pi(u - u_0)}{u_1 - u_0}.$$

De la sorte les termes du développement de $\mathcal{T}^4{}_4$ contiendront autant de facteurs, A^* que de facteurs A et si nous adoptons les relations

(9) $$[A^*_k, A_{k'}] = \text{Cte}.\, \delta_{kk'}$$

l'énergie admettra les états à nombre de particules déterminé comme vecteurs propres.

Les conditions de régularité relatives à β' seront satisfaites si nous postulons que

$$(10)\quad \begin{cases} \sum_{-\infty}^{\infty} \langle \Psi | A_k | \Psi \rangle = 0, \\ \sum_{-\infty}^{\infty} \langle \Psi | k A_k | \Psi \rangle = 0. \end{cases}$$

Pour tout vecteur-état $| \Psi \rangle$ ayant un sens physique.

(1) ROSEN, *Phys. Z. Sovjet Union*, 12, 1937, p. 366 et EINSTEIN et ROSEN, *J. Frank. Inst.*, 223, 1937, p. 43.

(2) A. LICHNEROWICZ, *Ann. di Mat. pur. ed appl.* (IV), 50, 1960, p. 1-96, § 27.

(3) H. BONDI, *Nature*, 179, 1957, p. 1072.

(4) H. DINGLE, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 19, 1933, p. 559.

(5) EDDINGTON, *Math. Theory of Relativity*, p. 132.

RELATIVITÉ. — *Corpuscules sphériques pulsants et rayonnants en Relativité générale.* Note de M. **Jean Hély**, transmise par M. Frans Van den Dungen.

Introduction de nouveaux modèles, non statiques, de particules chargées dans la dynamique de la Relativité générale.

1. Soit un modèle d'univers de tenseur métrique :

$$g_{\alpha\beta} = 1_{\alpha\beta} + 2 a l_\alpha l_\beta, \qquad \text{avec} \quad l_\alpha = \frac{\partial l}{\partial x^\alpha} \qquad \text{et} \qquad l_\alpha l_\alpha \equiv \sum_\alpha l_\alpha l_\alpha = 0.$$

Un calcul un peu long montre que les composantes du tenseur de courbure sont telles que

$$l^\alpha R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = (l_\mu \partial_\lambda - l_\lambda \partial_\mu)(l_\beta l_\alpha \partial_\alpha a) \qquad \text{avec} \quad l^\alpha = g^{\alpha\beta} l_\beta = l_\alpha,$$

et que le tenseur de Ricci peut s'écrire

$$R_{\alpha\beta} = l_\alpha \psi_\beta + l_\beta \psi_\alpha + 2 a l_\alpha l_\beta l_\gamma \psi_\gamma - l_\alpha l_\beta a_{\gamma\gamma} + 2[(l_\gamma a)_\gamma l_{\alpha\beta} - a l_{\gamma\alpha} l_{\gamma\beta}] - 2 a_\gamma (l_{\gamma\alpha} l_\beta + l_{\gamma\beta} l_\alpha),$$

avec

$$a_\gamma = \partial_\gamma a, \qquad a_{\gamma\gamma} = \partial_\gamma(\partial_\gamma a), \qquad l_{\alpha\beta} = \partial_\alpha(\partial_\beta l) = \partial^2_{\alpha\beta} l,$$
$$(l_\gamma a)_\gamma = \partial_\gamma(l_\gamma a), \qquad \psi_\beta = \partial^2_{\beta\gamma}(l_\gamma a) - a\,\partial_\beta l_{\gamma\gamma} = (l_\gamma a)_{\gamma\beta} - a l_{\gamma\gamma\beta}.$$

2. Si $l = r + i x^4$, avec $r^2 = (x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3)^2$, et si, en outre, a n'est fonction que de r et l, il en résulte que

$$R_{\alpha\beta} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial a}{\partial r}\right)[l_\alpha r_\beta + l_\beta r_\alpha + (2a - 1) l_\alpha l_\beta] + \frac{2}{r} \frac{\partial (ra)}{\partial r} l_{\alpha\beta} + \frac{2}{r} \frac{\partial a}{\partial l} l_\alpha l_\beta,$$

avec

$$r_\alpha = \frac{\partial r}{\partial x^\alpha} = \frac{x^\alpha}{r} \ (\alpha \neq 4) \quad \text{ou } 0.$$

3. Or,

$$r l_{\alpha\beta} + l_\alpha r_\beta + l_\beta r_\alpha - l_\alpha l_\beta = 1_{\alpha\beta} \qquad \text{d'où :} \qquad r l_{\alpha\beta} + l_\alpha r_\beta + l_\beta r_\alpha + (2a - 1) l_\alpha l_\beta \equiv g_{\alpha\beta},$$

et, de même

$$-(l_\gamma r_\alpha - r_\gamma l_\alpha) g^{\gamma\delta} (l_\delta r_\beta - r_\delta l_\beta) = l_\alpha r_\beta + l_\beta r_\alpha + (2a - 1) l_\alpha l_\beta,$$

car

$$g^{\gamma\delta} = 1^{\gamma\delta} - 2 a l^\gamma l^\delta = 1_{\gamma\delta} - 2 a l_\gamma l_\delta.$$

Si nous posons

$$E_{\alpha\beta} = \left[\frac{\partial (ra)}{r^2 \partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r^2}{2} \frac{\partial a}{\partial r}\right)\right]^{\frac{1}{2}} (l_\alpha r_\beta - l_\beta r_\alpha),$$

il vient donc

$$R_{\alpha\beta} = 2 E_{\gamma\alpha} g^{\gamma\delta} E_{\delta\beta} + 2 \frac{\partial (ra)}{r^2 \partial r} g_{\alpha\beta} + \frac{2}{r} \frac{\partial a}{\partial l} l_\alpha l_\beta$$
$$= 2 E_{\gamma\alpha} E^\gamma_\beta - (E^{\gamma\delta} E_{\gamma\delta}) \frac{g_{\alpha\beta}}{2} + \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(ra + \frac{r^2}{2} \frac{\partial a}{\partial r}\right)\right] g_{\alpha\beta} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial (ra)}{\partial l} l_\alpha l_\beta,$$

car

$$E^{\gamma\delta}E_{\gamma\delta} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial a}{\partial r} - 2ra\right).$$

Il appert que le modèle d'univers obtenu comporte :

a. Un champ électrique radial d'intensité E telle que

$$E^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r^2}{2}\frac{\partial a}{\partial r} - ra\right) = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r^4}{2}\frac{\partial}{\partial r}\frac{a}{r^2}\right),$$

engendré par une distribution sphéroïdale d'électricité soumise aux forces électriques correspondantes et aux forces élastiques dérivant d'un champ de pression P, défini par

$$8\pi P = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r^2}{2}\frac{\partial a}{\partial r} + ra\right) = \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(\frac{ar^2}{2}\right);$$

b. Un flux radial d'énergie rayonnante de densité $(-2/8\pi r^2)\,\partial(ra)/\partial l$, dont le débit à travers toute couche de rayon r est égal (pour $c = 1$ et $x^4 = it$) à $-\partial(ra)/\partial l$.

4. La densité de courant étant définie par le vecteur

$$j^\alpha = \frac{\partial(r^2 E)}{4\pi r^2\,\partial r}(l_\alpha - r_\alpha) + \frac{\partial E}{4\pi\,\partial l}l_\alpha,$$

ainsi qu'on le vérifie aisément, il faut et il suffit, pour que la distribution des charges et le champ électrique résultant soient statiques dans un certain domaine, que $\partial E/\partial l = 0$, ou que $a = f(r) + r^2\,\varphi(l) + \psi(l)/r$, en ce domaine.

Si, en particulier, $a = e^2\,F/6r^2$, F désignant une fonction de r/r_0 (où r_0 est une fonction de l) égale à $(3-4r/r_0)$ pour $r \geqq r_0$ et à $-(r/r_0)^4$ pour $r \leqq r_0$, c'est-à-dire continue ainsi que sa dérivée première (mais de dérivée seconde discontinue) pour $r = r_0$, on a :

pour $r > r_0\,(l)$:

$$2a = \frac{e^2}{r^2} - \frac{2}{r}\left(\frac{2}{3}\frac{e^2}{r_0}\right),$$

$$E = \frac{e}{r^2}, \qquad P = 0, \qquad \frac{-\partial(ra)}{\partial l} = \frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{2}{3}\frac{e^2}{r_0}\right), \qquad \text{avec } l = r - t,$$

et pour $r < r_0\,(l)$:

$$2a = -\frac{r^2}{3}\left(\frac{e^2}{r_0^4}\right), \qquad E = 0,$$

$$8\pi P = \frac{-e^2}{r_0^4}, \qquad \frac{-\partial(ra)}{\partial l} = \frac{r^3}{6}\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{e^2}{r_0^4}\right) = \left(\frac{r}{r_0}\right)^3\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{2}{3}\frac{e^2}{r_0}\right).$$

Le modèle d'univers ainsi obtenu représente une pellicule sphérique d'électricité, de charge totale e et de rayon variable r_0, dont la masse inerte $2e^2/3r_0$ se transforme en énergie rayonnante, positive ou négative (donc susceptible d'interférer), au fur et à mesure que r_0 croît ou décroît. Si $1/r_0$ oscille autour d'une certaine valeur moyenne, le flux de rayon-

nement émis, tantôt positif et tantôt négatif, est en moyenne nul, et l'on a affaire à un corpuscule vibrant qui se présente comme le centre d'un phénomène périodique étendu et doit posséder des propriétés ondulatoires.

5. Lorsque $\partial a/\partial l = 0$, il suffit de poser

$$\tau = t - r + \int \frac{dr}{1 + 2a}$$

pour que $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$ prenne la forme bien connue :

$$\gamma\, d\tau^2 - \frac{dr^2}{\gamma} - r^2(d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2), \qquad \text{avec} \qquad \gamma = 1 + 2a.$$

6. Il convient, enfin, d'observer que si $l = \rho + kx^3 + i\sqrt{1 + k^2}x^4$, avec $\rho^2 = (x^1)^2 + (x^2)^2$, $k = \text{Cte}$, et si, en outre, a est une fonction de l, le modèle d'univers obtenu représente un état de radiation totale pure de type intégrable, au sens de A. Lichnerowicz.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le mouvement d'une particule en théorie du champ gravitationnel de spin.* Note (*) de M. **Marcel Lenoir**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une classe d'hamiltoniens équivalents pour formuler les lois du mouvement d'une particule. Une forme des équations de conservation. Application d'une méthode de M. A. Papapetrou à l'étude du mouvement d'une particule d'épreuve.

1. Une méthode due à Weyl [1] permet d'établir le théorème suivant : *Sur une variété V_4 munie d'une connexion linéaire $\Gamma_\alpha{}^\gamma{}_\beta$ et d'un tenseur fondamental $g^{\rho\lambda}$, non symétriques, tous les hamiltoniens de la forme*

$$H_{\rho\lambda}(\Gamma_\alpha{}^\gamma{}_\beta,\ \partial_\tau\Gamma_\alpha{}^\gamma{}_\beta)\,\mathfrak{g}^{\rho\lambda}+\mathcal{L} \qquad (H_{\rho\lambda}\not\equiv 0)$$

(où $H_{\rho\lambda}$ est un tenseur qui ne dépend que des $\Gamma_\alpha{}^\gamma{}_\beta$ et de leurs dérivées premières et $\mathcal{L}$ une densité scalaire indépendante des $\Gamma_\alpha{}^\gamma{}_\beta$) conduisent à des équations de conservation du tenseur d'impulsion-énergie qui s'écrivent

$$\partial_\lambda(T_{\rho\mu}\mathfrak{g}^{\lambda\mu}+T_{\mu\rho}\mathfrak{g}^{\mu\lambda})+\sqrt{-g}\,T_{\rho\mu}\,\partial_\lambda g^{\rho\mu}=0, \tag{1}$$

avec

$$\mathfrak{g}^{\beta\gamma}=\sqrt{-g}\,.\,g^{\beta\gamma};\qquad g=\text{dét}\,g_{\alpha\beta};\qquad T_{\rho\mu}=\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\mathfrak{g}^{\rho\mu}}-\frac{1}{2}g_{\rho\mu}\,g^{\alpha\beta}\,\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\mathfrak{g}^{\alpha\beta}}. \tag{2}$$

2. Si nous définissons les tenseurs $h^{\lambda\mu}$, $h_{\alpha\beta}$, $T_{\underline{\rho\mu}}$, $T^{\underline{\underline{\lambda\nu}}}$ par les relations

$$h^{\lambda\mu}=g^{(\lambda\mu)};\qquad h_{\alpha\beta}\,h^{\lambda\beta}=\delta^\lambda_\alpha;\qquad T_{\underline{\rho\mu}}=T_{(\rho\mu)},\qquad T^{\underline{\underline{\lambda\nu}}}=T_{\alpha\beta}\,h^{\alpha\lambda}h^{\beta\nu} \tag{3}$$

les équations (1) deviennent

$$0=\partial_\lambda(T^{\underline{\underline{\alpha\lambda}}}\sqrt{-g})+\sqrt{-g}\,T^{\underline{\underline{\lambda\tau}}}\begin{vmatrix}\alpha\\ \lambda\tau\end{vmatrix}+h^{\alpha\rho}\left[\partial_\alpha\left(T_{\underset{\vee}{\rho\tau}}\,\mathfrak{g}^{\overset{\vee}{\lambda\tau}}\right)+\frac{1}{2}\sqrt{-g}\,T_{\underset{\vee}{\tau\lambda}}\,\partial_\rho g^{\overset{\vee}{\tau\lambda}}\right] \tag{4}$$

dans lesquelles les $\begin{vmatrix}\alpha\\ \lambda\tau\end{vmatrix}$ sont les symboles de Christoffel associés à la métrique $h_{\alpha\beta}$.

Si x^σ désigne les coordonnées d'un point arbitraire, les relations (4) peuvent encore s'écrire

$$\begin{aligned}0=&\ \partial_\lambda(T^{\underline{\underline{\alpha\lambda}}}x^\sigma\sqrt{-g})+\sqrt{-g}\,x^\sigma T^{\underline{\underline{\lambda\tau}}}\begin{vmatrix}\alpha\\ \lambda\tau\end{vmatrix}\\ &-T^{\underline{\underline{\alpha\sigma}}}\sqrt{-g}+x^\sigma h^{\alpha\rho}\left[\partial_\alpha\left(T_{\underset{\vee}{\rho\tau}}\,\mathfrak{g}^{\overset{\vee}{\lambda\tau}}\right)+\frac{1}{2}\sqrt{-g}\,T_{\underset{\vee}{\tau\lambda}}\,\partial_\rho g^{\overset{\vee}{\tau\lambda}}\right].\end{aligned} \tag{5}$$

3. Le mouvement d'une particule d'épreuve de petites dimensions est représenté par un tube d'univers U à l'intérieur duquel le champ vérifie les équations

$$R_{\rho\lambda}-\frac{1}{2}g^{\rho\lambda}(R_{\alpha\beta}g^{\alpha\beta})=T_{\rho\lambda}. \tag{6}$$

Nous négligerons le champ de la particule en calculant le tenseur de Ricci à l'aide de la connexion $\Gamma_{\alpha}{}^{\gamma}{}_{\beta}$, solution des équations du champ à l'extérieur de U :

$$(7) \qquad R_{\rho\lambda} = 0$$

et des équations d'Einstein qui sont vérifiées partout

$$(8) \qquad D_{\gamma}\mathcal{G}^{\underset{+}{\alpha}\underset{-}{\beta}} = 0, \qquad \partial_{\rho}\mathcal{G}^{\underset{\vee}{\mu\rho}} = 0.$$

Nous supposons la particule dénuée de spin, ce qui revient à admettre les relations, (2)

$$(9) \qquad T_{\underset{\vee}{\rho\tau}} = 0,$$

$$(10) \qquad \int_V T^{\underline{\underline{\alpha\beta}}} \left|\begin{matrix}\lambda\\ \alpha\beta\end{matrix}\right| \sqrt{-g}\,dv = \left|\begin{matrix}\lambda\\ \beta\alpha\end{matrix}\right|_{X^\tau} \int_V T^{\underline{\underline{\alpha\beta}}}\sqrt{-g}\,dv,$$

$$(11) \qquad \int_V T^{\underline{\underline{\alpha\beta}}} x^\sigma \left|\begin{matrix}\lambda\\ \alpha\beta\end{matrix}\right| \sqrt{-g}\,dv = X^\sigma \left|\begin{matrix}\lambda\\ \alpha\beta\end{matrix}\right|_{X^\tau} \int_V T^{\underline{\underline{\alpha\beta}}}\sqrt{-g}\,dv$$

dans lesquelles les intégrales sont calculées sur la section V de U définie par x^0 = Cte, x^σ désigne un point quelconque de V, X^σ le point courant d'une ligne d'univers intérieure à U et $\left|\begin{matrix}\lambda\\ \alpha\beta\end{matrix}\right|$ les valeurs des symboles de Christoffel calculées en ce point X^τ.

L'intégration sur V des équations (4) et (5) conduit aux équations

$$(12) \qquad \frac{dm}{ds} = 0, \qquad m\frac{\nabla u^\sigma}{ds} = 0,$$

avec

$$ds^2 = h_{\alpha\beta}\,dX^\alpha\,dX^\beta, \qquad u^\sigma = \frac{dX^\sigma}{ds},$$

$$(13) \qquad m = \frac{1}{u^0}\int_V T^{\underline{\underline{00}}}\sqrt{-g}\,dv$$

et où ∇ est l'opérateur de dérivation associé à $\left|\begin{matrix}\gamma\\ \alpha\beta\end{matrix}\right|$.

La trajectoire d'une particule d'épreuve dénuée de spin dans un champ gravitationnel de spin est une géodésique de la métrique $h_{\alpha\beta}$ lorsque le tenseur d'impulsion-énergie de cette particule est symétrique (*et* $\not\equiv 0$) (3), (4), (5).

La masse de la particule définie par (13) *est conservative.*

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) H. Weyl, *Espace, temps, matière.*

(2) A. Papapetrou, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 20, 1957.

(3) O. Costa de Beauregard, *Cahier de Physique*, n° 105, mai 1959, p. 200-216.

(4) Sciama, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 54, 1958, p. 72.

(5) L. Bouche, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4289.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Quantification, stationnarité et non-linéarité.* Note (*) de MM. **Joao Andrade e Silva**, **Francis Fer**, **Philippe Leruste** et **Georges Lochak**, présentée par M. Louis de Broglie.

Ceci est une tentative d'explication du phénomène de quantification. Au lieu de considérer la quantification comme une « cause première » posée à la base des propriétés microphysiques, nous nous proposons de soumettre à une analyse critique certains aspects généraux des phénomènes quantifiés, critique d'où pourrait sortir, si la nature des choses le veut ainsi, l'explication recherchée ou tout au moins la direction dans laquelle se trouve cette explication.

1. Notre première remarque est la suivante :

A. Considérons d'abord un phénomène *ordonné* (c'est-à-dire non aléatoire), dont nous supposons que l'évolution dans le temps est représentée, pour fixer les idées, par le scalaire $f(t)$.

Formulons sur ce phénomène deux hypothèses : *a.* $f(t)$ admet une décomposition de Fourier de densité spectrale $\rho(\nu)$; nous appellerons le spectre correspondant, spectre linéaire par opposition au spectre énergétique qui apparaîtra ci-dessous; comme exemple d'un phénomène ordonné obéissant à cette hypothèse on peut prendre l'onde d'une équation de Schrödinger; *b.* le phénomène est stationnaire [sa configuration reste qualitativement la même au cours du temps, en particulier $f(\infty) \neq 0$].

De l'hypothèse de stationnarité découle que $\rho(\nu)$ ne peut être continue ou continue par morceaux : s'il en était ainsi, $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\nu)\, e^{i2\pi\nu t}\, d\nu$ tendrait vers zéro quand $t \to \infty$ (l'infini de t se jugeant d'ailleurs par rapport à la période moyenne du spectre et pouvant être très petit à notre échelle d'observation). En d'autres termes, *un phénomène possédant un spectre linéaire continu ne peut être qu'amorti; pour qu'il y ait stationnarité, il faut que le spectre linéaire soit discontinu.*

Savoir si la proposition inverse « un phénomène à spectre linéaire discontinu est stationnaire » est vraie ou non déborde le cadre de cette étude [la classe des fonctions à spectre discontinu est beaucoup plus complexe que celle des fonctions à spectre continu : si les fonctions spectrales ([1]) en escalier correspondent à des $f(t)$ presque périodiques, donc stationnaires, on peut imaginer des fonctions spectrales plus compliquées, comme le sont sans doute celles des fonctions pseudo-aléatoires ([2])]. Il nous suffit pour notre objet de constater que *la double hypothèse de la décomposition de Fourier et de la stationnarité d'un phénomène ordonné implique la quantification des fréquences de son spectre linéaire,* quelles que soient les formes des discontinuités de ce spectre. Lorsque la quantification paraît résulter d'hypothèses différentes (équation de Schrödinger par exemple) il devrait

être possible de ramener cette deuxième sorte d'hypothèses aux précédentes.

B. Lorsque le phénomène envisagé est *aléatoire*, les choses se présentent un peu différemment, mais la différence n'est pas si grande qu'on pourrait le penser.

Considérons le phénomène décrit par la fonction aléatoire $f(t)$, et supposons cette fonction stationnaire d'ordre 2 au sens des probabilités. On montre (3), (4) que sous cette hypothèse $f(t)$ admet une décomposition de Fourier $f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i2\pi\nu t} d\varphi(\nu)$, où $\varphi(\nu)$ est une fonction aléatoire et que la fonction de corrélation $R(h) = E\{f(t)f(t+h)\}$ (E, espérance mathématique) admet une décomposition de Fourier à fonction spectrale certaine $\Phi(\nu)$. On montre en outre que, si $\Phi(\nu)$ représente un spectre de raies, il en est de même de $\varphi(\nu)$, mais que, par contre, si Φ représente un spectre continu, φ peut représenter, soit un spectre continu, soit un spectre discontinu à discontinuités (positions des fréquences) mobiles.

Autrement dit, dans le cas aléatoire, la stationnarité n'implique pas obligatoirement la quantification des fréquences, mais *elle ne s'y oppose pas en ce qui concerne le spectre linéaire (aléatoire)* $\varphi(\nu)$ *quand bien même le spectre certain* $\Phi(\nu)$ *serait continu*. On notera que ce dernier est de nature énergétique.

Qu'implique alors la stationnarité dans le cas aléatoire ? La réponse à cette question est apportée par le théorème suivant (3) : la condition nécessaire et suffisante pour que $f(t)$ soit stationnaire d'ordre 2 est que $E\{d\varphi(\nu)\, d\varphi(\nu')\}$ soit nul pour $\nu' \neq \nu$, c'est-à-dire que les accroissements $d\varphi(\nu)$ *ne soient pas corrélés pour des valeurs différentes des fréquences.*

Nous pouvons remarquer que le cas ordonné et le cas aléatoire se rejoignent au point de vue de la corrélation, la continuité d'un spectre ordonné pouvant être considérée, à la limite, comme un mode de corrélation entre les valeurs de la densité spectrale pour des fréquences voisines, la discontinuité au contraire comme une absence de corrélation.

Nous développerons dans une publication ultérieure l'interprétation physique qu'on peut attribuer à cette absence de corrélation.

2. Formulons maintenant notre deuxième remarque :

Dans les phénomènes naturels où la quantification des fréquences existe, elle est toujours accompagnée de ce que nous appellerons la détermination relative des amplitudes $\rho(\nu)$ de la densité spectrale : ces amplitudes, pour deux fréquences différentes, restent entre elles dans un rapport constant lorsque l'intensité globale varie.

On a l'habitude de traiter les phénomènes en question par des théories à base d'équations linéaires. Or de telles équations, si elles expliquent admirablement la quantification des fréquences, sont impuissantes à expliquer la détermination relative des amplitudes tant qu'elles restent dans leur cadre linéaire strict. Donnons-en deux exemples.

La base de la théorie du rayonnement noir est linéaire puisqu'il s'agit de l'électromagnétisme de Maxwell. Laissons de côté ici la quantification des fréquences qui n'apparaît pas immédiatement, puisque le spectre énergétique est continu. Toujours est-il que l'explication de la loi du rayonnement noir repose sur l'hypothèse de Planck qui : *a.* est surajoutée aux hypothèses fondamentales (équations indéfinies + conditions aux limites) de la théorie linéaire; *b.* est non linéaire puisqu'il s'agit d'un postulat énergétique.

En Mécanique ondulatoire on décrit l'émission lumineuse en projetant une fonction d'onde perturbée sur les fonctions propres de l'hamiltonien non perturbé, ce qui fournit des coefficients c_i, dont on tire les intensités spectrales. Mais, pour que les c_i soient déterminés sans ambiguïté, il a été auparavant nécessaire de normer les fonctions propres, et cette normalisation : *a.* est surajoutée aux hypothèses linéaires, et *b.* est de nature quadratique.

De manière générale une théorie linéaire implique une indépendance totale des composantes monochromatiques différentes (indépendance linéaire qui n'a rien à voir avec la non-corrélation du deuxième ordre mentionnée plus haut), indépendance inconciliable avec la fixité des amplitudes relatives. Pour expliquer cette fixité il faut introduire une hypothèse non linéaire.

Si donc nous cherchons à expliquer ce double caractère des phénomènes microphysiques : quantification des fréquences et détermination relative des amplitudes, par une théorie dynamique dont les équations différentielles (ou aux dérivées partielles) et les conditions aux limites suffisent pour expliquer l'évolution ou la stationnarité d'un phénomène, une telle théorie « fermée » *sera forcément non linéaire dans ses fondements.*

De même qu'en Mécanique ondulatoire les équations purement linéaires semblent incapables de fournir une représentation théorique satisfaisante du dualisme onde-corpuscule (5), de même, pour les phénomènes soumis à l'analyse harmonique, la non-linéarité doit être considérée, non comme une voie *possible* pour élargir le cadre mathématique actuel de la théorie physique, mais comme une *nécessité* pour l'explication de l'essentiel des phénomènes.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) Rappelons que la fonction spectrale est l'intégrale de la densité spectrale.

(2) J. Bass, *Bull. Soc. math. Fr.*, 87, 1959, p. 1.

(3) P. Lévy, *Processus stochastiques et mouvement brownien*, suivi d'une Note de M. Loeve, Gauthier-Villars, Paris, 1948.

(4) A. Blanc-Lapierre et R. Fortet, *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson, Paris, 1953.

(5) L. de Broglie, *Une tentative d'interprétation causale et non linéaire de la Mécanique ondulatoire*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

(*Laboratoire de Théories physiques, Institut H. Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Application à une classe de potentiels de la résolution par itération de l'équation de Schrödinger.* Note (*) de M. **Henri Cornille**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons étudié dans une Note précédente [1] les noyaux $\mathcal{K}_l$ de l'équation

$$(1)\qquad V(r, a)\,h_l((K+i\beta)r) = \int_0^\infty \mathcal{K}_l(\alpha, a, \beta, K)\,h_l((K+i\alpha)r)\,d\alpha.$$

avec

$$h_l(\rho) = (-i)^{l+1}\,e^{i\rho}\sum_{n=0}^{l}\left(\frac{i}{2\rho}\right)^n a_{l,n}.$$

Nous avons montré que $(K + i\,\alpha)^l\,\mathcal{K}_l\,(\alpha, a, \beta, K)$ était l'originale d'une transformée de Laplace dont l'image était $D_l[r^l\,h_l((K + i\,\beta)\,r)\;V\,(r, a)]$; [$D_l$ étant l'opérateur $ie^{-iKr}\Delta_l$ où $\Delta_l = (1/r)\,(\partial/\partial r)^l$, $\Delta_0 =$ identité].

Cherchons d'abord une condition sur les potentiels $V\,(r, a)$ pour que les $\mathcal{K}_l$ correspondants vérifient $\mathcal{K}_l\,(\alpha, a, \beta) \equiv 0$ pour $\alpha < a + \beta$ ($a > 0$, $\beta \geqq 0$, propriété d'itération A). Prenons l'originale de (1) après multiplication par e^{-iKr}; nous obtenons

$$\mathcal{F}_l(\lambda, a, \beta) = \int_0^\infty \mathcal{K}_l(\alpha, a, \beta, K)\,\mathcal{G}_l(\lambda, \alpha)\,d\alpha;$$

$\mathcal{F}_l$ étant la transformée de $F(r) = e^{-iKr}\,h_l((K+i\beta)r)\;V(r, a)$; ($h_l(\rho) = \rho$ fois la fonction de « Hankel sphérique ». *On peut voir que la condition nécessaire et suffisante pour que* $\mathcal{K}_l$ *vérifie* A *est que* $\mathcal{F}_l\,(\lambda, a, \beta) \equiv 0$ *pour* $\lambda < a + \beta$. Ceci résulte de ce que $\mathcal{G}_l\,(\lambda, \alpha)$ est indépendant de a et β et que l'intégration sur α va de 0 à λ, [$\mathcal{G}_l \equiv 0$ pour $\alpha > \lambda$; *cf.* [1]]. On est ramené à une condition sur $\mathcal{F}_l$, d'où :

Prenant $V\,(r, a)$ de la forme $e^{-ar}\,\Pi(r, a)$ et $\Pi(r, a)$ contenant des termes de la forme e^{br} ($0 < b < a$, ce qui revient à prendre pour a la valeur $a - b > 0$), des fractions rationnelles, des polynomes en r ou r^{-1}, des fonctions logarithmes de r, on peut voir que ces $V\,(r, a)$ vérifient A. Par contre, si $V\,(r, a)$ ne contenant pas de facteur en e^{-ar} est composé de fractions rationnelles ou de polynomes en r ou en r^{-1} on a $\mathcal{F}_l(\lambda) \equiv 0$ pour $\lambda < \beta$, donc pour $\lambda < \beta -$ Cte et la propriété d'itération A n'existe plus [en particulier [2] pour des combinaisons linéaires de Cte r^{-p}; p entier $\geqq 2$].

Nous allons montrer comment obtenir le noyau $\mathcal{K}_l$ pour un potentiel quelconque $V(r, a)$, ensuite nous donnerons la forme explicite de ce noyau pour un potentiel exponentiel.

a. Propriétés de Δ_l.

(2) $$\Delta_l(FG) = \sum_{p=0}^{l} C_l^p (\Delta_p F)(\Delta_{l-p} G).$$

(3) $$\Delta_l(F(r)) = \frac{1}{r^l} \sum_{p=1}^{l} \frac{b_{l,p} F^{(p)}}{r^{l-p}}.$$

Pour obtenir $b_{l,p}$ on prend $F = e^{ir}$ et $\Delta_l(e^{ir}) = (-1/r)^l h_{l-1}(r)$, d'où

$$b_{l,p} = \left(-\frac{1}{2}\right)^{l-p} a_{l-1,\,l-p}. \qquad \text{où} \quad a_{l,n} = \frac{(l+n)!}{n!\,(l-n)!}.$$

On a aussi

(4) $$\Delta_l(F) = \frac{1}{r^l} \sum_{p=0}^{l-1} F^{(l-p)} \left(-\frac{1}{2r}\right)^p a_{l-1,\,p} \qquad \Delta_p(r^l h_l(Kr)) = K^p r^{l-p} h_{l-p}(Kr).$$

b. $V(r, a)$ *quelconque.* — Pour calculer $D_l(V r^l h_l)$ nous pouvons soit appliquer (2) à V et $r^l h_l$, remplacer $\Delta_p V$, $\Delta_{l-p}(r^l h_l)$ par (4); soit utiliser (3) et remplacer $F^{(p)}$ par la formule de Leibnitz. La méthode 1° donne

(5) $$D_l(V r^l h_l((K+i\beta)r)) = e^{-\beta r} \sum_{p=0}^{l} C_l^p (K+i\beta)^{l-p} (-i)^p \left(\sum_{n=0}^{p} \left(\frac{i}{2(K+i\beta)r}\right)^n a_{p,n} \right) \times \left(\sum_{m=0}^{p-1} \left(-\frac{1}{2r}\right)^m V^{(p-m)} a_{p-1,m} \right).$$

c. $V = e^{-ar}$. — Prenons la méthode 2°; $F = e^{-ar} r^l h_l$ s'écrit :

$$F = e^{i(K+i(a+\beta))r} (-i)^{l+1} \sum_{q=0}^{l} r^q C_{l,q} \qquad \text{où} \quad C_{l,q} = \left(\frac{i}{2(K+i\beta)}\right)^{l-q} a_{l,\,l-q},$$

$$F^{(p)} = (-i)^{l+1} e^{i(K+i(a+\beta))r} \sum_{q=0}^{l} r^q \left(\sum_{m=0}^{p} C_p^m (iK - a - \beta)^{p-m} \frac{(q+m)!}{q!} C_{l,m+q} \right)$$

$$D_l(F) = (-i)^l \frac{e^{-(a+\beta)r}}{r^{2l}} \left(\sum_{p=1}^{l} b_{l,p} r^p \left(\sum_{q=0}^{l} r^q \left(\sum_{m=0}^{p} C_p^m (iK - a - \beta)^{p-m} \frac{(q+m)!}{q!} C_{l,m+q} \right)\right)\right).$$

On peut ordonner en $r(s = p + q = 1\,..\,2l)$, on a des termes $(e^{-(a+\beta)r}/r^{2l-s})$; prenant les originaux de Laplace et isolant le terme $s = 2l$, on a :

(6) $$\mathcal{K}_l(\alpha, a, \beta, K) = \delta(\alpha - a - \beta) + \left[\left(\frac{-i}{K+i\alpha}\right)^l \theta(\alpha - a - \beta) \left[\sum_{n=0}^{2l-2} \frac{(\alpha - a - \beta)^n}{n!} \times \left[\sum_{q=0}^{l} b_{l,\,s-q} \left[\sum_{m=0}^{s-q} C_{s-q}^m (iK - a - \beta)^{s-q-m} \frac{(q+m)!}{q!} C_{l,q+m} \right]\right]\right]\right]$$

avec $s = 2l - n - 1$, $1 \leq s - q \leq l$ et $b_{\nu\nu'}$, $c_{\nu\nu'}$ nuls si $\nu' > \nu$ sont reliés aux coefficients $a_{\nu\nu'}$ de $h_l(\rho)$.

On peut remarquer que la connaissance explicite du noyau $\mathcal{K}_l$ correspondant à un potentiel exponentiel est très importante. En effet, si $V(r, a)$ est de la forme $e^{-ar}\Pi(r, a)$ que $\Pi(r, a)$ admette une originale connue et que le noyau correspondant à V existe [*cf.* ([1])] on peut voir alors que ce noyau peut se déterminer à partir de (6) et de l'originale de $\Pi(r, a)$. En particulier, pour un potentiel $e^{-ar} r^{-1}$ on voit que le noyau correspondant est la primitive (par rapport à la variable $-a$) de l'expression (6) relative au noyau exponentiel.

(*) Séance du 14 novembre 1960.
([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2135.
([2]) A. Martin ([3]) a cependant montré par une méthode toute différente comment obtenir la propriété d'itération quand un potentiel $l(l+1) r^{-2}$ était ajouté à un potentiel $e^{-\mu r} f(r)$.
([3]) A. Martin, *Nuovo Cimento*, 10, n° 15, 1960, p. 99.

Laboratoire de Physique Nucléaire
15, *rue Georges-Clemenceau, Orsay (Seine-et-Oise.)*

MAGNÉTISME. — *Théorie du ferromagnétisme du nickel.*
Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans un travail précédent (1), nous avons introduit pour expliquer le ferromagnétisme des métaux un modèle de Heisenberg généralisé. Nous montrons ici que ce modèle rend compte de façon satisfaisante des propriétés magnétiques du nickel à basse température.

1. *Nombre de porteurs par atome.* — Le nickel métallique possède, par atome, 0,6 électron 4*s* et 9,4 électrons 3*d*. Les électrons 4*s* sont dans une large bande de conduction et ne contribuent pas au ferromagnétisme. Les électrons 3 *d*, générateurs du magnétisme, sautent d'un site à l'autre. A un instant donné, il existe donc dans le métal des ions Ni $3d^{10}$, Ni^{+} $3d^{9}$, Ni^{++} $3d^{8}$, etc. (2). Cependant, les forces coulombiennes s'opposent à une ionisation trop poussée des atomes de nickel de sorte qu'en première approximation, on peut supposer que seuls sont formés Ni $3d^{10}$ et Ni $3d^{9}$. En ce cas, il y aura 40 % de Ni $3d^{10}$ et 60 % de Ni $3d^{9}$. D'après le principe d'exclusion, le spin de Ni $3d^{10}$ est $S = 0$, celui de Ni $3d^{9}$ est $S = 1/2$. A la saturation, tous les spins de Ni $3d^{9}$ sont alignés, il y a donc $c = 0{,}6$ porteurs du magnétisme par atome de Ni, en accord avec l'expérience.

2. *Hamiltonien.* — Les ions Ni $3d^{10}$ et Ni $3d^{9}$ échangent leurs places avec un temps de corrélation τ_c probablement inférieur à 10^{-13} s. Si l'on admet que le ferromagnétisme du nickel provient des forces d'échange entre les différents ions, l'hamiltonien $\mathcal{H}$ dans un champ magnétique H sera

$$\mathcal{H}(\mathcal{R}(t)) = -g\beta \mathrm{H}\sum_{l} \mathrm{S}_{lz} - \sum_{l<m} 2\mathrm{J}(r_{lm}(t))\,\vec{\mathrm{S}}_l\vec{\mathrm{S}}_m + \mathrm{B}(\mathcal{R}(t)). \tag{1}$$

Seuls interviennent les ions Ni $3d^{9}$. $r_{lm}(t)$ est la distance, à l'instant t, entre les spins S_l et S_m, $J(r_{lm})$ est l'intégrale d'échange entre S_l et S_m. $B(\mathcal{R}(t))$ est une énergie dépendant de la configuration $\mathcal{R}(t)$ que forment les spins à l'instant t, mais indépendante des variables S_l. Nous avons montré (3) que les états faiblement excités de (1) étaient identiques à ceux de

$$(2)\quad \begin{cases} \mathcal{H}(\mathcal{R}(t)) = \mathcal{H}_0(t) + \mathcal{V}(t), \\ \mathcal{H}_0(t) = \mathrm{A}(t) + \mathrm{B}(t) + \sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}}(t)\, a^*_{\vec{k}} a_{\vec{k}}, \qquad \mathcal{V}(t) = \sum_{\substack{\vec{k},\vec{k}' \\ \vec{k}\neq\vec{k}'}} \mathrm{V}_{\vec{k},\vec{k}'}(t)\, a^*_{\vec{k}} a_{\vec{k}'}; \end{cases}$$

$a^*_{\vec{k}}$ et $a_{\vec{k}}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un magnon $\vec{k}$.

3. *Fonction de partition* Q *à basse température.* — Supposons un instant que $\mathcal{H}_0$ et $\mathcal{V}$ soient indépendants de t. On aurait alors ([4])

$$\log Q(\mathcal{R}) = \log Q_0 - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(kT)^{-1}}{2\pi i p} \oint \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \left\langle \mathcal{V}\left(\frac{1}{\varepsilon - \mathcal{H}_0 + E_0}\mathcal{V}\right)^{p-1}\right\rangle_c. \tag{3}$$

L'intégrale est prise dans le plan complexe des ε sur un contour entourant toutes les singularités. $E_0 = A + B$. La moyenne est définie par

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \text{Trace de } \rho\mathcal{A}, \qquad \rho = Q_0^{-1} e^{-\frac{\mathcal{H}_0}{kT}}, \qquad Q_0 = \text{Trace de } e^{-\frac{\mathcal{H}_0}{kT}}.$$

L'indice c signifie que seuls contribuent à (3) les diagrammes vide-vide connexes. Supposons maintenant que $\mathcal{H}_0$ et $\mathcal{V}$ soient des fonctions lentement variables de t, la fonction de partition du système serait donnée par

$$\overline{\log Q(t)} = \int \log Q(\mathcal{R})\, f(\mathcal{R})\, d\mathcal{R}. \tag{4}$$

La moyenne indiquée par une barre porte sur t. $f(\mathcal{R})$, probabilité de la configuration $\mathcal{R}$. C'est cette approximation adiabatique qui a été employée dans I ([1]). En fait, $\mathcal{H}_0(t)$ et $\mathcal{V}(t)$ varient rapidement avec t. L'élargissement des niveaux de $\overline{\mathcal{H}_0(t)}$ provoqué par $\mathcal{V}(t)$ est alors sensiblement inférieur à l'élargissement adiabatique qui figure dans (3) et (4). Ce fait est analogue au rétrécissement par le mouvement brownien des raies de résonance nucléaire dans les liquides. En ce cas, Q est donné par

$$\left\{\begin{aligned} &\overline{\log Q} = \log Q_0 + \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \int_{\frac{1}{kT} > u_1 > \ldots > u_p > 0} du_1 \ldots du_p \overline{\langle \mathcal{E}(u_1) \ldots \mathcal{E}(u_p) \rangle_c}, \\ &\mathcal{E}(u) = e^{u\mathcal{H}_0} \mathcal{V}(-iu\hbar)\, e^{-u\mathcal{H}_0}. \end{aligned}\right. \tag{5}$$

A chaque terme de (3) et de (5) est associé un diagramme de Feynman Δ([4]). Chaque terme de (5) est égal au terme correspondant de (3) multiplié par un facteur de rétrécissement $r(\Delta, \tau_c)$. Seuls contribuent à basse température les diagrammes ne possédant qu'une seule ligne descendante : la contribution à (5) d'un tel diagramme d'ordre p en $\mathcal{V}$ est proportionnelle à

$$\begin{aligned} &\left(\frac{1-c}{c^2}\right)^{\frac{p}{2}} \oint \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \int d\mathcal{R}\, f(\mathcal{R}) \int d\vec{k}_1 \ldots d\vec{k}_p\, r(\vec{k}_1, \ldots, \vec{k}_p, \tau_c) \\ &\times V_{\vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2} V_{\vec{k}_2 \cdot \vec{k}_3} \ldots V_{\vec{k}_p \cdot \vec{k}_1} \frac{1}{e^{\frac{\omega_{k_1}}{kT}} - 1} \prod_{k_i = k_2}^{k_p} \frac{1}{\left(1 - e^{-\frac{\omega_{k_i}}{kT}}\right)(\varepsilon + \omega_{k_1} - \omega_{k_i})} \end{aligned} \tag{6}$$

où $r(\vec{k}_1, \ldots, \vec{k}_p, \tau_c)$ est le facteur de rétrécissement et $\omega_k = \overline{\omega_k(t)}$.

4. *Aimantation spontanée* M (T) *à basse température.* — On a

$$M(T) = \frac{1}{Nc} kT \frac{\partial \overline{\log Q}}{\partial H}. \tag{7}$$

Bornons-nous aux interactions d'échange entre plus proches voisins. (6) fournit alors à (7) des contributions proportionnelles à $rT^{3/2}$, $rT^{5/2}$, etc. Nous pousserons notre calcul jusqu'au deuxième ordre en $\mathcal{V}$ inclus, les termes suivants dans (5) sont en général petits. On a

$$r(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \tau_c)\begin{cases} \approx |\omega_{k_1} - \omega_{k_2}|\hbar^{-1}\tau_c & \text{pour } |\omega_{k_1} - \omega_{k_2}|\hbar^{-1}\tau_c < 1, \\ \approx 1 & \text{pour } |\omega_{k_1} - \omega_{k_2}|\hbar^{-1}\tau_c \geq 1 ; \end{cases}$$

d'où

$$\text{(8)} \qquad M(T) = g\beta S\left[1 - \lambda\left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} - \mu\,\frac{1-c}{c^2}\,\frac{kT_c}{\hbar}\tau_c\left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}\right] + O\left(\left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{5}{2}}\right),$$

$T_c = 2zS(S+1)\,c^2 J/3k$ est de l'ordre de la température de Curie, μ de l'ordre de un. J, intégrale d'échange entre deux ions $\mathrm{Ni}\,3d^9$ voisins. c, nombre de porteurs par atome. z, nombre de sites voisins d'un site donné. Les deux premiers termes dans le crochet (8) sont identiques à ce que donnerait la théorie classique des ondes de spin si l'on y remplaçait J par c^2J. Dans le troisième terme, il faut remplacer $kT_c\tau_c/\hbar$ par 1 lorsque $kT_c\tau_c\hbar^{-1} > 1$.

L'expérience donne, pour Ni, une décroissance de l'aimantation en $T^{3/2}$ à partir de sa valeur de saturation. On en déduit, soit que $\tau_c \leqq 10^{-14}$ s auquel cas le terme proportionnel à τ_c dans (8) est négligeable, soit que τ_c à basse température varie lentement en fonction de T. Pour $\tau_c \leqq 10^{-14}$ s, la comparaison de (8) à la courbe expérimentale fournit $J \approx 580\,k$.

(1) J. Seiden, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1062; en abrégé I.

(2) Un tel modèle à ionicité variable a été proposé depuis longtemps par Mott et Van Vleck, mais aucun calcul n'a été effectué jusqu'à présent pour ce modèle.

(3) J. Seiden, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3006, dont les notations sont sensiblement les mêmes qu'ici.

(4) Cl. Bloch et C. De Dominicis, *Nuclear Physics*, 7, 1958, p. 459.

(*Laboratoire de Radioélectricité de la Sorbonne,*
33, *avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Étude non linéaire de l'intégrateur parallèle à l'aide d'une approximation du premier ordre algébrique.* Note (*) de MM. **Jean Lagasse** et **Christian Mira**, transmise par M. Charles Camichel.

Une approximation du premier ordre permet de décrire dans un certain domaine des variables et des paramètres le comportement d'un intégrateur parallèle dont l'équation présente un pôle très près de l'origine des axes du plan complexe.

L'intégrateur parallèle de la figure 1 constitue un système physique compliqué si l'on tient compte de tous les effets secondaires (capacités parasites, constantes de temps et non-linéarités de l'amplificateur de gain statique K). L'ordre de l'équation différentielle qui décrit le comportement de ce système étant trop élevé pour une étude directe dans un temps raisonnable, il est bon de faire intervenir des approximations. La plus grossière consiste à assimiler ce montage à un circuit linéaire du premier ordre, tel que

$$V_S = KV_e \qquad \text{avec} \qquad K = \text{Cte}.$$

Si R_i est la résistance équivalente aux bornes de C, l'équation différentielle vérifiée par le circuit s'écrit, après avoir posé, $1 - K = \delta$; $\tau = RC$; $a = R(R_i)^{-1}$, $u = t(\tau)^{-1}$:

$$dV_e(du)^{-1} = E - V_e(\delta + a). \tag{1}$$

La solution de (1) périodique de période T, continue par morceaux, avec les conditions aux limites de la figure 1, s'écrit dans l'intervalle $(nT, nT + t_1)$:

$$V_e = E(\delta + a)^{-1}[1 - e^{-u(\delta + a)}].$$

Qualitativement, nous pouvons dire que pour $\delta + a > 0$, l'équation (1) admet un pôle sur l'axe réel du plan complexe à gauche de son origine, pour $(\delta + a) = 0$ ce pôle est à l'origine du plan complexe, pour $(\delta + a) < 0$ ce pôle est à droite de l'origine de ce plan. Pour $(\delta + a) = 0$ la croissance de V_e est linéaire.

Le montage de la figure 2 [1] permet la réalisation de la condition $\delta + a \cong 0$. La forme de courbe obtenue (*fig.* 3) nous confirme l'insuffisance de la théorie linéaire dès que l'amplitude d'une variable devient importante. Cependant, ce résultat ne peut surprendre car il est connu que, lorsque les pôles d'une équation sont suffisamment proches de l'axe imaginaire du plan complexe, l'approximation linéaire ne permet plus de décrire correctement le comportement du système physique correspondant.

Il y a là un cas critique de Ljapunov et un examen non linéaire du problème s'impose. Soit

$$V_S = KV_e + f(V_e),$$

d'où

$$dV_e(du)^{-1} = E - (\delta + a) V_e + f(V_e). \quad (2)$$

La relation algébrique devra permettre la description correcte du phénomène, pour un domaine des variables et des paramètres du circuit plus

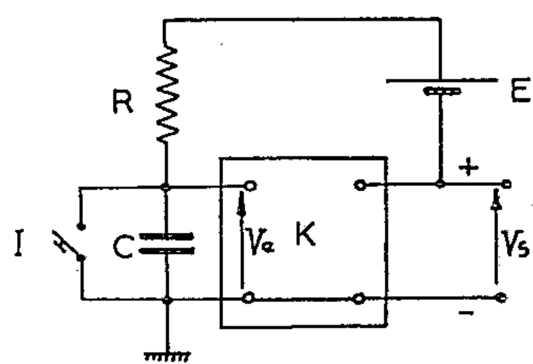


Figure 1

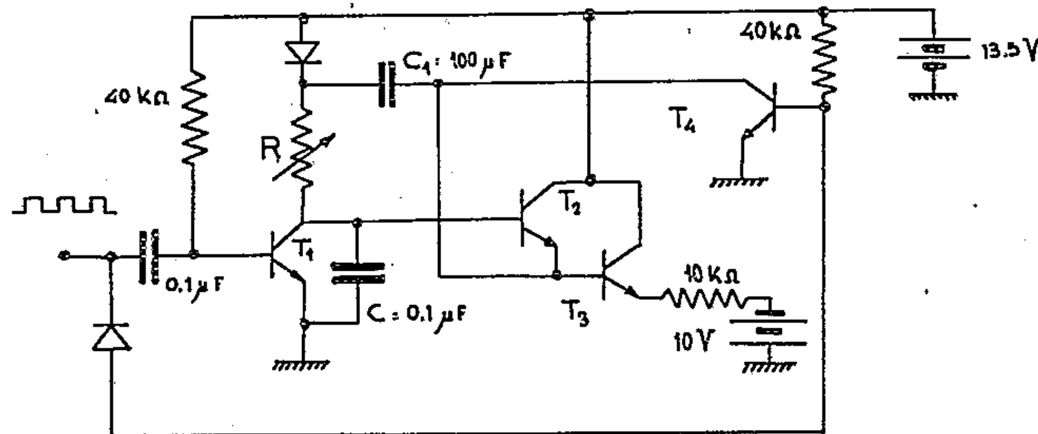


Figure 2

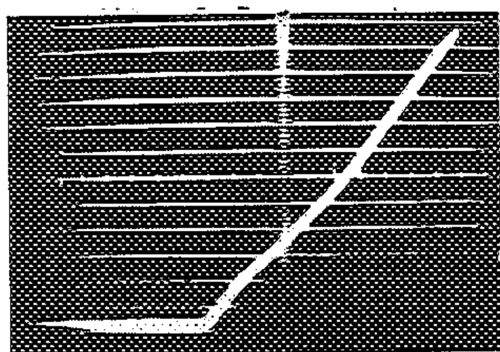


Figure 3

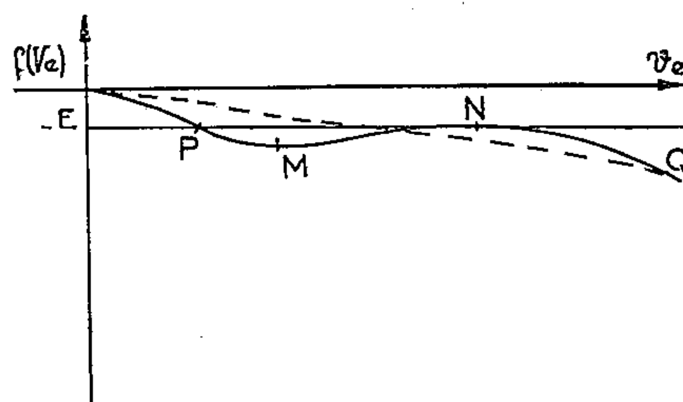


Figure 4

Fig. 1. — $nT < t < nT + t_1 \rightarrow$ I ouvert,
$nT + t_1 < T < (n+1) \rightarrow$ I fermé, $n = 0, 1, \ldots, n$.

étendu que celui de l'approximation linéaire. Nous verrons qu'une relation de la forme

$$f(V_e) = -a_3 V_e^3 + a_5 V_e^5 - a_7 V_e^7, \quad (3)$$

où $a_3 \gg a_5 \gg a_7$ sont de très petits coefficients positifs, répond à ces conditions. Quantitativement, la méthode des petits paramètres de Poincaré [2] permet la résolution de l'équation (2) qui peut se mettre sous une forme « quasi linéaire ». Cette résolution donne pour la première approximation de $V_e(u)$:

$$V_e(u) = E_u[1 - (\delta + a)u(2)^{-1} - E^3 u^3 (2)^{-1}(a_3(2)^{-1} - a_5(3)^{-1}E^2u^2 + a_7(4)^{-1}E^4u^4)]. \quad (4)$$

Expression qui donne une représentation correcte du phénomène observé. Il s'agit maintenant de déterminer dans quel domaine cette solution reste valable. La réponse nous sera donnée par l'examen de la stabilité au sens de Ljapunov de cette solution. Soit α une racine de $E + f(V_e) = 0$ (*fig.* 4).

Faisons dans (2) pour $(\delta + a) = 0$ le changement de variable $V_e = v_e + \alpha$. Nous obtenons

$$dv_e(du)^{-1} = g_1 v_e + g_2 v_e^2 + \ldots + g_7 v_e^7.$$

La stabilité sera étudiée en se déplaçant sur $f(V_e)$ par variation de E. Soient M et N les extremums de $f(V_e)$ et P l'intersection de — E avec cette courbe. Appliquons les résultats de Ljapunov [3].

Si P est sur la portion OM ou NQ, g_1 est négatif, le mouvement non perturbé est stable autour de P. Si P est en M ou N, $g_1 = 0$, $g_2 \neq 0$ le mouvement non perturbé est instable. Si P est sur la portion MN, g_1 est positif, le mouvement non perturbé est instable.

Aux points M et N de $f(V_e)$, correspondent les points d'inflexion de la courbe $V_e(u)$. Dans le cadre d'un certain domaine des paramètres et des variables plus étendu que celui de l'approximation linéaire il y a bien concordance entre les résultats de cette étude qualitative et la relation (4). Cependant, si l'on désire étendre ce domaine, une analyse plus approfondie est nécessaire. Celle-ci fera d'ailleurs l'objet d'un prochain mémoire.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) NAMBIAR et BOOTHROYD, *Proc. I. E. E.*, Part. B, 1957, p. 293.

(2) POINCARÉ, *Sur les courbes définies par des équations différentielles* (*Œuvres*, I, p. 3-162).

(3) LJAPUNOV, *Ann. Fac. Sc. Toulouse*, 9, 1907, p. 203-469.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle de l'E. N. S. E. E. H., 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Production de tensions continues dans un tube à gaz raréfié excité par un champ électrique de haute fréquence.* Note (*) de MM. **René Fouret** et **Roland Guillemard**, transmise par M. Jean Lecomte.

La polarité du tube dépend essentiellement de sa position dans la self excitatrice.

A la suite de Mlle Chenot ([1]), nous avons étudié la production de tensions continues dans un tube à gaz raréfié à électrodes collectrices intérieures sous l'action d'un champ électrique de haute fréquence. Notre étude concerne seulement des décharges sous très faibles pressions p (10^{-5} à 10^{-6} mm Hg) : le libre parcours moyen des molécules et des électrons est alors très grand devant les dimensions du tube. Certains de ces résultats expérimentaux, obtenus dans des vides très poussés, s'interprètent en admettant une oscillation stationnaire des électrons; le courant électronique étant produit par l'émission secondaire des électrodes.

L'excitation du gaz est provoquée par un solénoïde placé dans un circuit accordé et parcouru par un courant de haute fréquence de 48 Mc/s. L'amplitude de la tension H. F. aux bornes de la self se mesure avec un voltmètre à diode. Les deux électrodes du tube à décharge se relient à un microampèremètre dont la résistance est négligeable par rapport à celle que présente le tube. Le courant i mesuré représente pratiquement celui de la pile de très grande résistance interne ainsi constituée, mise en court-circuit. Pour fixer convenablement les conditions, nous avons, dans la plupart des expériences, relié l'une des extrémités du solénoïde à l'électrode du tube reliée à la masse. Le gaz utilisé pour les rinçages et les remplissages est l'hélium.

L'ensemble des résultats obtenus ont été relatés par ailleurs ([2]). Nous ne préciserons ici que l'influence de la position du solénoïde par rapport au tube et de l'amplitude de la tension excitatrice V aux bornes de la self sur le courant continu mesuré.

1. *Influence de la position de la self.* — On laisse p et V constants, on déplace le solénoïde suivant l'axe du tube. On note la position de la self, définie par D comptée à partir d'une origine arbitraire, et le courant continu i. On obtient des courbes telles que celles de la figure 1.

Ces courbes montrent que le courant continu change de signe avec la position du solénoïde. Il s'annule en changeant de signe pour une valeur $D_0 = 3,3$ cm, indépendante de la pression p et de la tension excitatrice V. Il existe donc pour le phénomène un plan de symétrie électrique, qui n'a d'ailleurs rien à voir avec le plan de symétrie géométrique du tube à décharge. Les maximums positifs et les minimums négatifs varient avec la pression : les maximums positifs augmentent avec la pression, les

minimums négatifs semblent, au contraire, présenter un maximum en valeur absolue en fonction de la pression.

Des résultats analogues ont été obtenus en mettant (au lieu d'une extrémité) le point milieu du solénoïde à la masse et avec d'autres gaz tels que le néon comme gaz de remplissage.

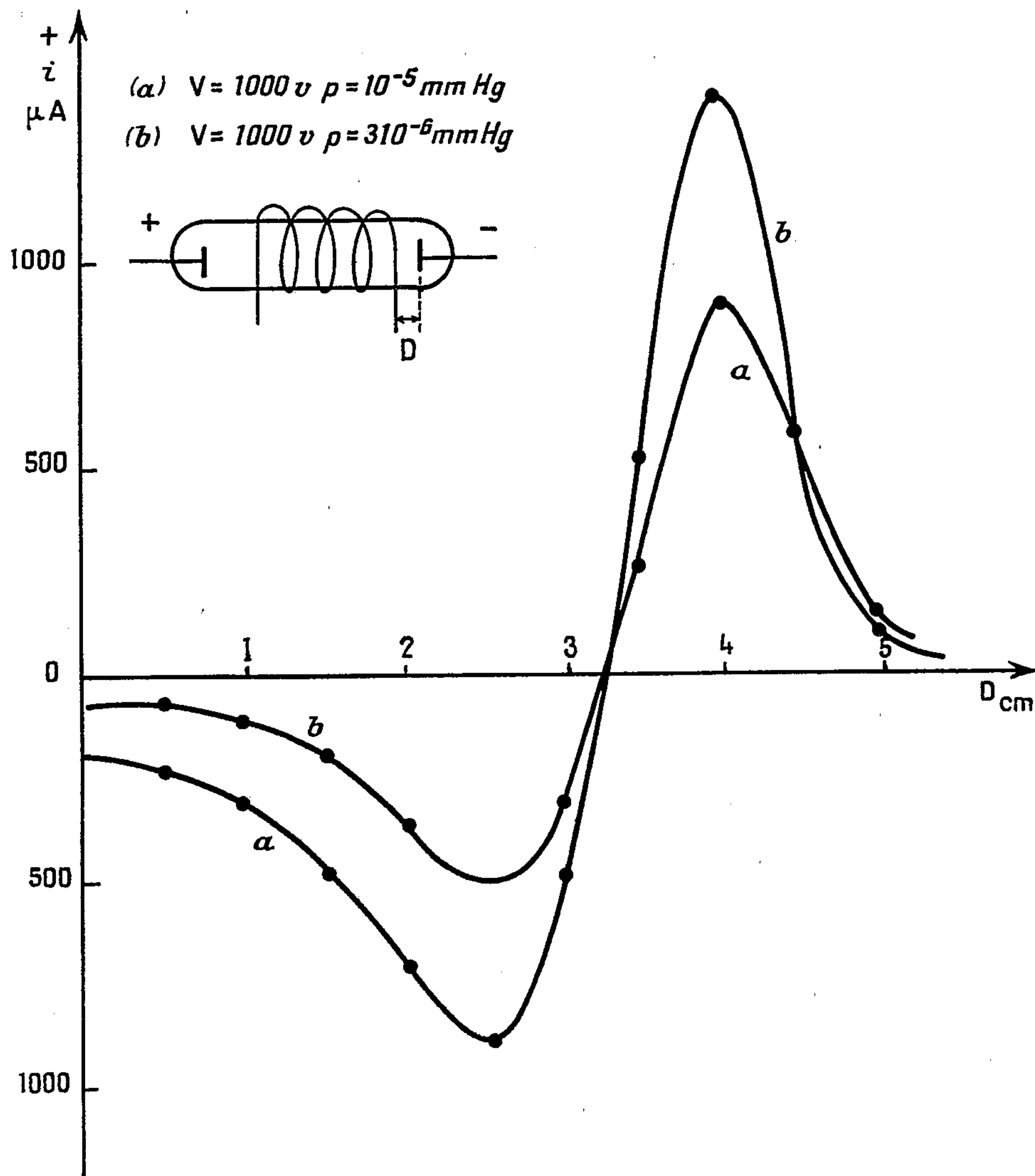


Fig. 1.

2. *Influence de la tension excitatrice.* — On fait varier la tension excitatrice V aux bornes de la self, ayant choisi une dissymétrie donnée (D fixé) et pour une valeur déterminée de la pression (*fig.* 2).

Suivant la valeur de la dissymétrie ($D - D_0$) l'allure des courbes se modifie :

— Pour $D - D_0 < -1$ mm le courant est toujours négatif et passe par un maximum en valeur absolue (courbe *c*).

— Pour 5 mm > $D - D_0$ > — 1 mm, le courant est d'abord négatif puis devient positif; courbes (*a*) et (*d*).

— Pour $D - D_0 > 5$ mm le courant constamment positif croît avec V.

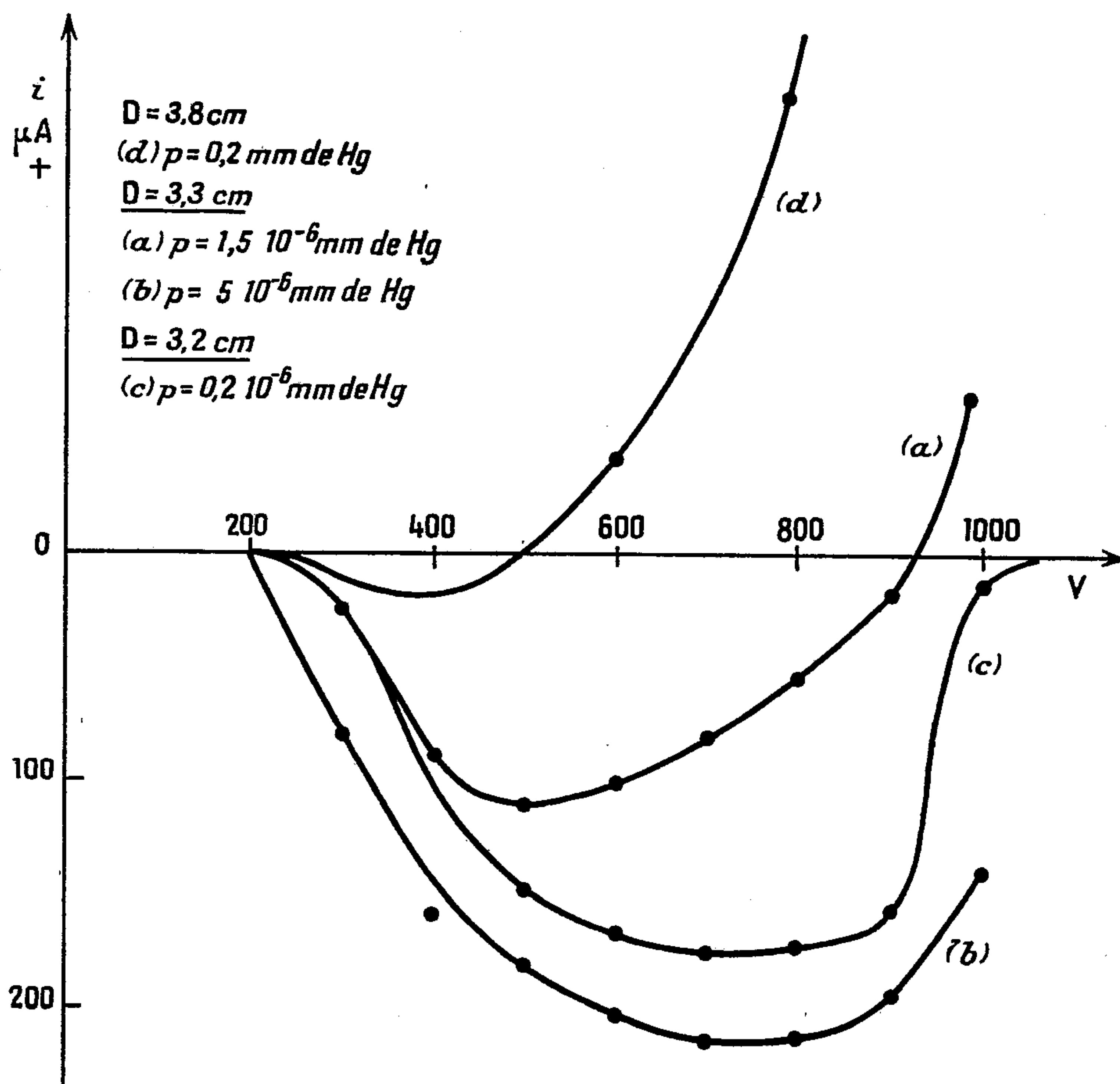


Fig. 2.

Par conséquent, pour un domaine de dissymétrie, la tension H. F. appliquée produit un courant continu maximal pour une valeur optimale de cette tension. On peut interpréter ce résultat en admettant qu'aux faibles pressions le courant continu observé est dû à l'émission secondaire des électrodes.

(*) Séance du 31 octobre 1960.
(1) Mlle CHENOT, *Ann. Phys.*, mai-juin 1948.
(2) R. GUILLEMARD, *Diplôme d'Études supérieures*, Lille, 1957.

POLARIMÉTRIE. — *Dispersion rotatoire de quelques complexes de Werner.* Note (*) de M. **Michel Billardon**, présentée par M. Jean Lecomte.

La dispersion du pouvoir rotatoire naturel de six complexes de Werner a été étudiée dans l'intervalle spectral 2 500-6 000 Å. On retrouve les résultats connus pour la première région d'absorption, et la comparaison de l'effet Cotton des différentes bandes permet de préciser les analogies existant entre les différents complexes.

Nous avons étudié la dispersion rotatoire de six complexes de Werner, en solution aqueuse, dans l'intervalle spectral 2 500-6 000 Å, ainsi que les courbes d'absorption jusqu'à 2100 Å. Les mesures de dispersion rotatoire ont été effectuées à l'aide du spectropolarimètre déjà décrit [1] et les courbes d'absorption ont été tracées à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman.

La sensibilité du spectropolarimètre (10^{-3} degrés) a permis d'effectuer les mesures avec une précision de 1 à 2 % dans les régions d'absorption ultraviolettes, restées jusqu'à présent inaccessibles.

En solution aqueuse, les complexes étudiés donnent naissance à deux ions et le pouvoir rotatoire est dû à l'ion complexe indiqué entre crochets. L'atome métallique est hexacoordiné, et les complexes se répartissent de la façon suivante :

1 complexe du type	$[Me\,A_2B_2]^{---}$	:	$[Ir\,Ox_2Cl_2]\,K_3$;
2 complexes »	$[MeA_3]^{---}$	:	$[Rh\,Ox_3]\,K_3$, $[IrOx_3]\,K_3$;
3 complexes »	$[MeA_3]^{+++}$	:	$[Rh\,en_3]\,I_3$, $[Cr\,en_3]\,I_3$, $[Co\,en_3]\,Br_3$.

Ox désigne le radical oxalique $^{-}CO_2—CO_2^{-}$, et en la molécule d'éthylène-diamine $NH_2—(CH_2)_2—NH_2$.

Les courbes données ici sont relatives aux antipodes optiques dérivés des sels de strychnine ou des chlorotartrates les moins solubles.

1. *Complexes contenant des radicaux* Ox *comme groupes dicoordinés* (*fig.* 1). — Les courbes de dispersion ont déjà été étudiées [2], [3] jusque vers 3 500 Å, c'est-à-dire dans la première région d'absorption. Le tracé des courbes jusqu'à 2 500 Å montre que l'effet Cotton des bandes ultraviolettes est beaucoup plus intense que celui des bandes visibles et, plus la bande d'absorption est lointaine, plus l'effet Cotton apparaît grand. D'autre part, les pouvoirs rotatoires de $[Ir\,Ox_3]^{---}$ et $[Rh\,Ox_3]^{---}$ sont comparables, tandis que $[Ir\,Ox_3\,Cl_2]^{---}$ possède un pouvoir rotatoire nettement moins élevé, c'est-à-dire que le pouvoir rotatoire est d'autant plus grand que l'ion complexe possède plus d'éléments de symétrie. Cette règle a été établie de façon plus générale par J.-P. Mathieu [4].

2. *Complexes du type* $[Me\,en_3]^{+++}$ (*fig.* 2). — Les courbes de dispersion étaient connues jusque vers 3 000 Å [2], car les bandes d'absorption sont

moins intenses que dans le cas des trioxalates. Nos mesures ont permis de préciser la dispersion rotatoire à l'intérieur des seconde et troisième régions d'absorption.

Dans le cas de $[Co\,en_3]^{+++}$ et de $[Cr\,en_3]^{+++}$, la seconde région d'absorption située entre 3 500 et 4 000 Å ne possède pas d'effet Cotton intense;

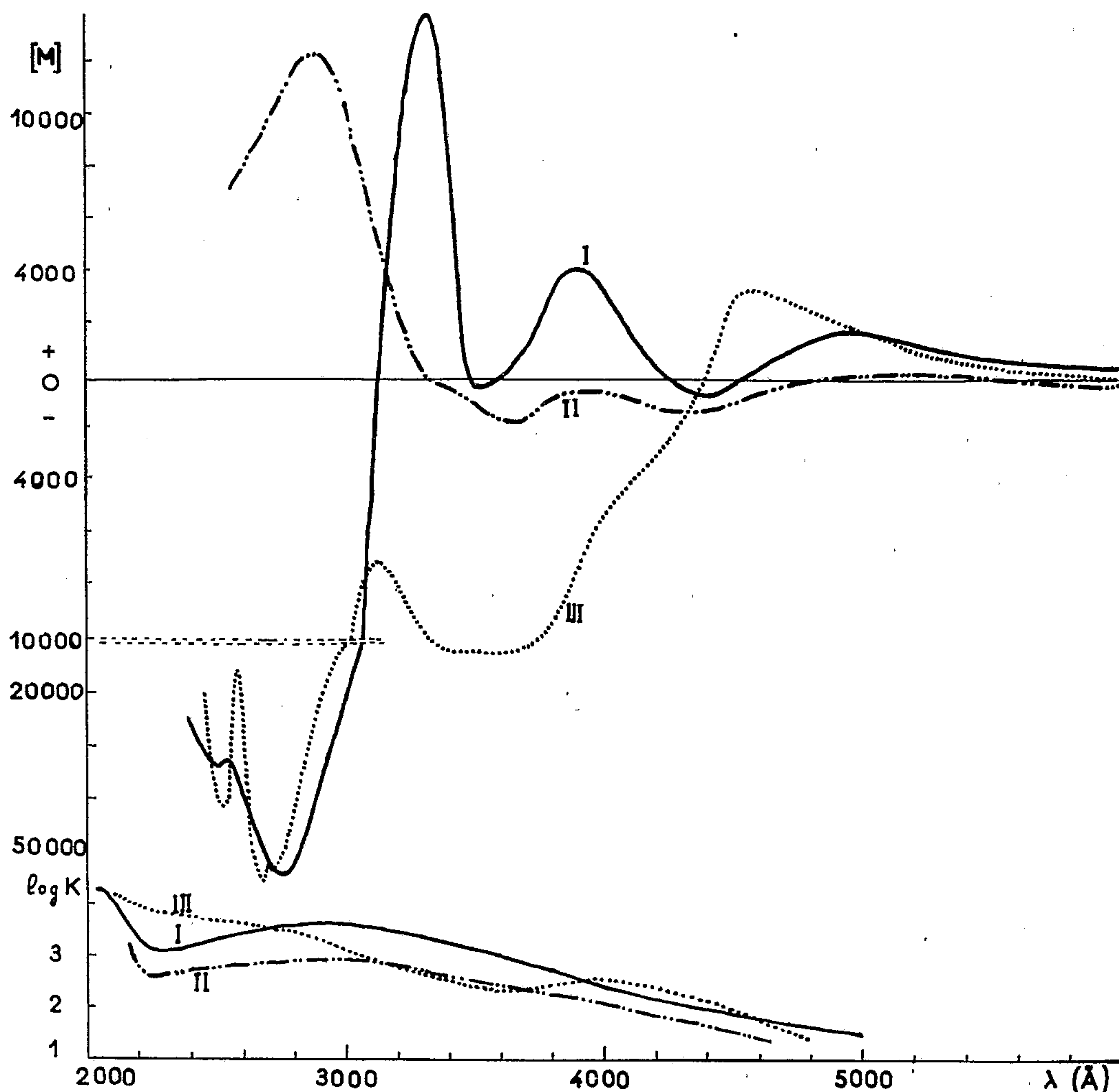


Fig. 1. — Courbes de dispersion rotatoire ([M]) et d'absorption. I, $[Ir\,Ox_3]\,K_3$. II, $[Ir\,Ox_2\,Cl_2]\,K_3$. III, $[Rh\,Ox_3]\,K_3$.

les courbes de dispersion montrent simplement une structure fine, qu'on peut expliquer par la combinaison de trois effets Cotton négatifs.

Une analyse plus détaillée de ces courbes sera publiée ultérieurement. Indiquons toutefois que le signe de l'effet Cotton pour les différentes bandes correspondantes est identique pour les complexes possédant les mêmes groupes coordinés. Par contre, la comparaison des complexes $[MeOx_3]\,K_3$ et $[Me\,Ox_2Cl_2]\,K_3$ montre que les signes sont différents pour ces deux

types de complexes. Les courbes tracées se rapportant à l'isomère dérivé du sel de strychnine le moins soluble, il semble que l'établissement des configurations relatives par comparaison des solubilités ne soit valable que si les complexes possèdent les mêmes groupes coordinés.

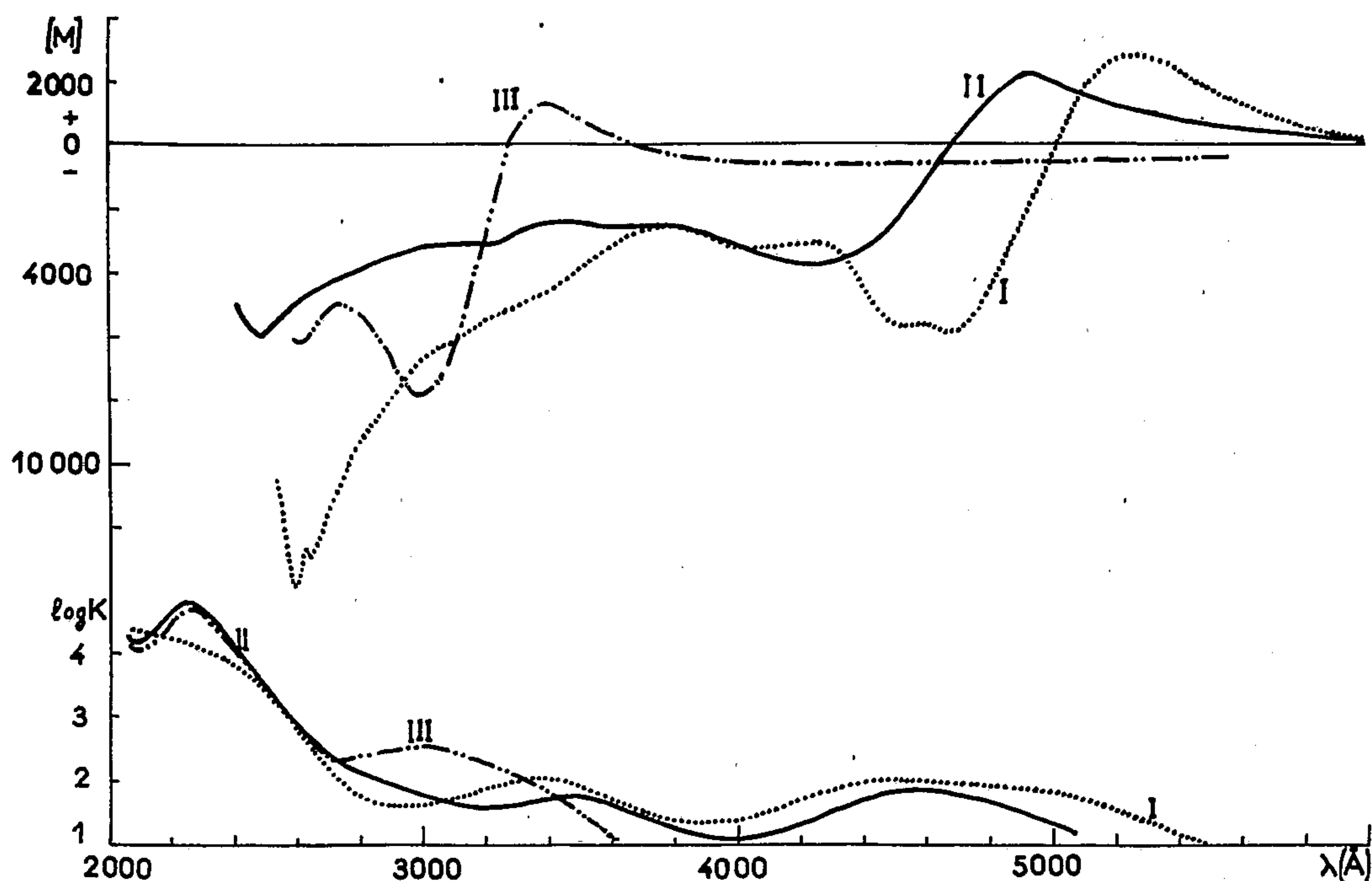


Fig. 2. — Courbes de dispersion rotatoire ([M]) et d'absorption.
I, [Co en_3] Br_3. II, [Cr en_3] I_3. III, [Rh en_3] I_3.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) M. Billardon et J. Badoz, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2466.

(2) J.-P. Mathieu, *J. Chimie Phys.*, 33, 1936, p. 78.

(3) J.-P. Mathieu, *Bull. France*, 3, 1936, p. 476.

(4) J.-P. Mathieu, Extrait du volume commémoratif Victor Henri : *Contribution à l'étude de la Structure moléculaire*, Desoer, Liège, 1948, p. 111.

(*École Supérieure de Physique et Chimie, Paris*, 5e.)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Anisotropie optique moléculaire de paraffines simples en solution dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de MM. **Claude Clément** et **Pierre Bothorel**, transmise par M. Auguste Rousset.

On donne le principe des mesures relatives à la détermination de l'anisotropie moléculaire par la diffusion moléculaire dans le cas où le soluté et le solvant ont des anisotropies comparables. On indique les résultats expérimentaux obtenus pour l'heptane et l'octane en solution dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone.

La recherche systématique de relations entre l'anisotropie optique moléculaire et la structure des molécules nous a conduit à définir les meilleures conditions d'étude. L'anisotropie optique moléculaire Δ^2 d'une molécule peut être déterminée à l'état gazeux, dans le liquide pur ou en solution étendue.

A l'état gazeux, la simple mesure du facteur de dépolarisation ρ de la lumière diffusée à 90° du faisceau incident permet de calculer Δ^2; c'est l'anisotropie optique d'une molécule isolée, les interactions avec les autres molécules du gaz étant négligeables. Mais il existe peu de composés organiques gazeux à température ordinaire ou pouvant être étudiés en vapeur à température peu élevée.

L'anisotropie optique moléculaire d'un liquide pur peut être calculée à partir de l'intensité diffusée i_x définie précédemment [1]; i_x est l'intensité de la vibration diffusée parallèle au faisceau incident. En pratique, on ne mesure pas directement i_x mais la constante de Lord Rayleigh N du liquide et son facteur de dépolarisation ρ en lumière naturelle. N et ρ sont liés à i_x par la relation

$$i_x = \frac{N\rho}{1+\rho} V E_z^2,$$

E_z^2 est l'éclairement reçu en lumière naturelle par le volume diffusant V. Dans ces conditions, l'anisotropie optique du liquide pur est obtenue à à partir de la mesure de N et ρ :

$$\Delta^2 R_M^2 = \frac{5\lambda^4 \mathcal{N} M}{3\pi^2} \frac{1}{d(n^2+2)^2} \frac{N\rho}{1+\rho},$$

λ est la longueur d'onde du faisceau incident; $\mathcal{N}$, la constante d'Avogadro; M, la masse moléculaire du liquide pur; d, sa masse volumique; n, son indice de réfraction; R, sa réfraction moléculaire.

Mais les interactions moléculaires influent parfois très fortement sur la valeur de Δ^2 calculée dans le liquide pur [2]. La comparaison des anisotropies de plusieurs liquides est complexe, puisque les interactions moléculaires n'y sont pas identiques. De plus, de nombreux produits organiques sont solides à température ordinaire.

La seule méthode générale consiste à étudier la diffusion moléculaire des composés en solutions étendues dans des solvants relativement peu anisotropes ([1]), ([3]). On peut étudier les composés liquides et solides; les interactions soluté-soluté sont négligeables dans les solutions diluées; les interactions soluté-solvant diffèrent peu pour tous les solutés dans le même solvant. C'est ainsi que furent déterminées les anisotropies optiques des dérivés polyphényliques en solution dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone ([1]).

Dans ce Mémoire, nous présentons une étude analogue, mais relative à des solutés peu anisotropes : l'heptane et l'octane en solution dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone. L'anisotropie optique d'un soluté anisotrope en solution dans un solvant anisotrope peut être calculée par l'équation

$$\Delta^2 R_M^2 = \frac{5\lambda^4 \mathcal{N} M}{3\pi^2} \frac{1}{c(n^2+2)^2}\left[\frac{N\rho}{1+\rho} - \frac{N_0\rho_0}{1+\rho_0}\left(\frac{n^2+2}{n_0^2+2}\right)^2 \frac{c_0}{d_0}\right], \tag{1}$$

c est la concentration du soluté exprimée en $g.cm^{-3}$; n, l'indice de réfraction de la solution ($\lambda = 5\,460$ Å); c_0 est la concentration du solvant; d_0, sa masse volumique; n_0, son indice de réfraction à 25° C.

TABLEAU I.

	Heptane.		Octane.	
	$\Delta^2 R_M^2 cm^6$.	$\Delta^2.10^3$.	$\Delta^2 R_M^2$.	$\Delta^2.10^3$.
Dans le cyclohexane	4,27	3,54	4,95	3,21
Dans le tétrachlorure de carbone	4,12	3,42	4,92	3,19
Dans le liquide pur	4,81	3,98	5,98	3,87

Les anisotropies ont été calculées pour une constante absolue de Lord Rayleigh du benzène $N = 16,3.10^{-6}\ cm^{-1}$ ([4]).

$N\rho/(1+\rho)$ et $N_0\,\rho_0/(1+\rho_0)$ sont les intensités dépolarisées diffusées par 1 cm^3 de solution et de solvant pur, pour un éclairement incident égal à l'unité; c_0/d_0 est le volume de solvant dans 1 cm^3 de solution; $[(n^2+2)/(n_0^2+2)]^2$ est une correction due à la différence de champ interne dans le solvant pur et la solution.

L'équation (1) suppose la constance de l'anisotropie optique du soluté et du solvant pour toutes les concentrations. Les interactions solvant-soluté font apparaître une variation de l'anisotropie optique calculée en fonction de la concentration : les anisotropies « apparentes » du soluté et du solvant ne peuvent pas être considérées comme constantes dans tout le domaine de concentration. La formule (1) ne devient rigoureuse qu'à la limite, pour des solutions infiniment diluées : si la concentration tend vers zéro, $N\rho/(1+\rho)$ tend vers $N_0\,\rho_0/(1+\rho_0)$. C'est pourquoi une détermination correcte de l'anisotropie optique n'est obtenue qu'après étude de la fonction

$$y = \frac{N\rho}{1+\rho}\frac{1}{(n^2+2)^2} - \frac{N_0\rho_0}{1+\rho_0}\frac{1}{(n_0^2+2)^2}\frac{c_0}{d_0} = f(c).$$

L'existence d'une partie rectiligne à partir de l'origine permet une extrapolation sûre. La mesure de la pente à l'origine conduit à la valeur de l'anisotropie optique d'une molécule de soluté uniquement entourée de molécules de solvant. Cette valeur peut dépendre du solvant mais toutes les anisotropies optiques déterminées dans un même solvant seront comparables.

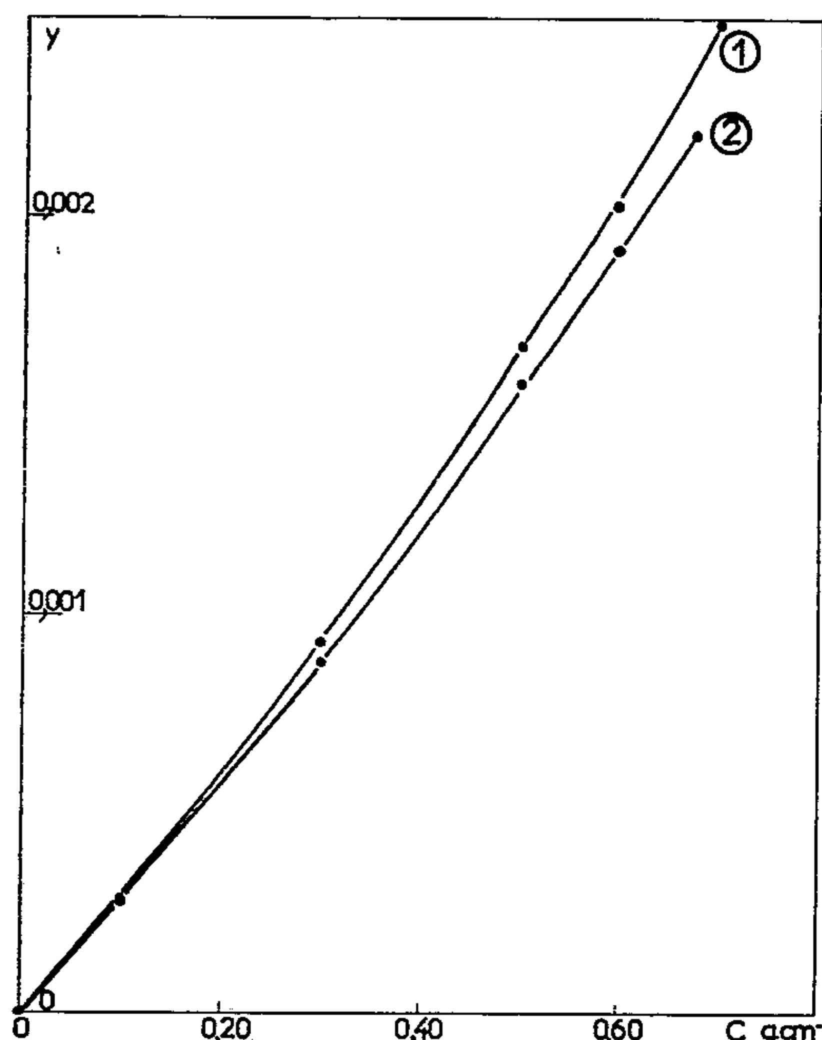


Fig. 1.

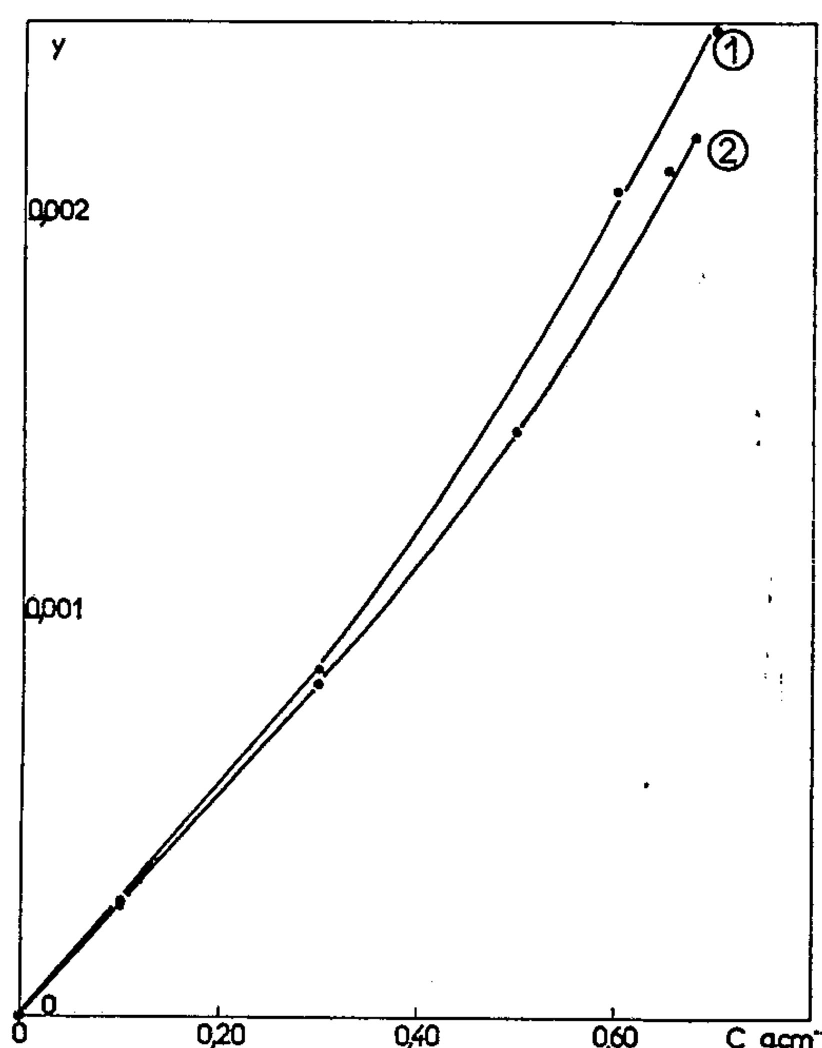


Fig. 2.

Fig. 1. — (1) Octane dans $C\,Cl_4$. (2) Heptane dans $C\,Cl_4$.
Fig. 2. — (1) Octane dans cyclohexane. (2) Heptane dans cyclohexane.

Les courbes $y = f(c)$ des solutions d'heptane et d'octane dans le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane montrent une partie rectiligne, à la précision des mesures, pour des concentrations comprises entre 0 et 0,30 g.cm^{-3} (*fig.* 1 et 2). L'anisotropie optique moléculaire de chaque paraffine est la même dans les deux solvants, aux erreurs d'expérience près; elle est plus petite que dans le liquide pur (tableau I). Le produit $\Delta^2 R_M'^2$ est plus grand pour l'octane que pour l'heptane, mais le résultat est opposé pour Δ^2.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) P. Bothorel, *Thèse* (*Annales de Chimie*, 1959, p. 669-712).
(2) R. Lochet, A. Massoulier et A. Rousset, *Cahiers de Physique*, 71-72, 1956, p. 63.
(3) A. Rousset et A. Pacault, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1705.
(4) C. I. Carr et B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1616.

(*Laboratoires de Chimie physique et d'Optique moléculaire, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

FLUORESCENCE. — *Rapport entre la fréquence et l'efficacité lumineuse du tube fluorescent.* Note (*) de MM. **Jacques Charles Risler** et **René Hardy**, présentée par M. Armand de Gramont.

Le 4 juillet 1923 l'un de nous, J. Ch. Risler, montrait au cours de la présentation des premiers tubes fluorescents, que l'intensité lumineuse du tube luminescent et du tube fluorescent augmentait en fonction de la tension et de la fréquence. Ce fut pour cette raison que les premiers tubes fluorescents furent alimentés en haute fréquence.

Dans un ordre d'idées différent, G. Destriau constatait, en 1936, que la brillance de la surface plane de son condensateur électroluminescent augmentait avec l'intensité du champ, c'est-à-dire avec la tension et la fréquence selon la formule

$$B = a V^n e x \frac{b}{V},$$

où

B représente la brillance;
V la tension d'alimentation;
a, *b* et *n* étant des constantes;
e la base des logarithmes népériens;
d'où Destriau obtenait

$$\log B = f\left(\frac{1}{V}\right).$$

Le problème n'est évidemment pas le même en ce qui concerne le tube fluorescent qui, ainsi que tous les tubes à décharge, est influencé par les divers paramètres fondamentaux qui constituent les caractéristiques de la décharge dans les gaz et les vapeurs : intensité du courant, diamètre, longueur, température du tube, nature des électrodes et potentiel d'ionisation des gaz et des vapeurs. En ce qui concerne la tension qui accompagne la décharge, on peut, dans ces conditions, admettre la formule suivante :

$$V = V_0 + \rho j,$$

j, courant débité par le tube;
ρ, résistance interne du tube;
V_0, valeur variable selon les paramètres fondamentaux.

A l'ensemble de ces facteurs vient s'ajouter le rôle de la raie excitatrice $\lambda = 2\,537$ Å dont l'influence sur l'intensité de la fluorescence varie selon le taux d'absorption de la couche fluorescente soumise au rayonnement ultraviolet.

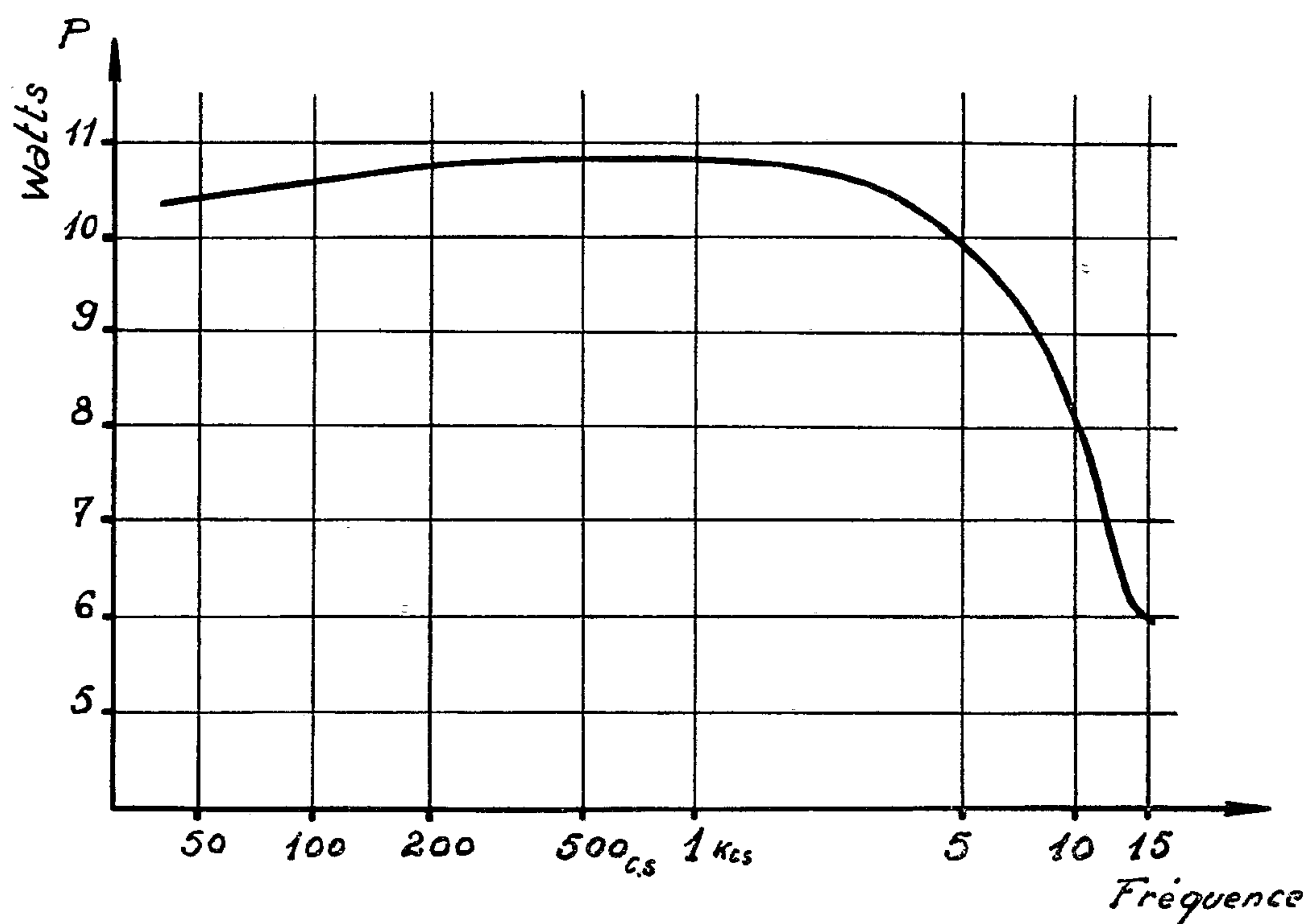
En bref, on peut conclure que le tube fluorescent s'illumine tout d'abord

pour une valeur déterminée de la tension dite tension d'amorçage, que l'intensité augmente ensuite et que la tension baisse, puis redevient constante proportionnellement à l'intensité de la décharge. Peu à peu la puissance absorbée détermine une élévation de la température de la cathode et du tube jusqu'à l'émission d'électrons thermiques correspondant à l'établissement du régime d'arc caractérisé par une chute rapide de la tension suivie d'une stabilisation de la décharge.

A ce tableau succinct, et en vue de combler une lacune, il convenait de déterminer le rapport de la fréquence du courant et de l'efficacité lumineuse.

Cette étude s'est montrée d'un intérêt considérable.

En réalité, pour une énergie lumineuse donnée, il apparaît, ainsi que le montre la courbe ci-jointe relative à l'alimentation d'un tube fluorescent dit de 6 W, que la puissance nécessaire diminue très sensiblement et proportionnellement avec la fréquence.



Consommation du tube « 6 w » pour une luminosité constante

Ainsi, à la fréquence usuelle du secteur alternatif de 50 c/s il faut dissiper dans le tube une puissance égale à 10,4 W. A cette consommation s'ajoute la puissance absorbée par le système d'alimentation (ballast et starter), représentant 39,8 % de la consommation du tube proprement dit.

Par contre, si l'on convertit le 50 c/s en 15 kc/s et qu'on observe qu'à cette fréquence le tube fournit 1,75 fois plus de lumière, il est établi qu'à l'aide du dispositif d'alimentation à la *fréquence préférentielle, le rendement total* est augmenté de 2,3 fois pour une intensité lumineuse égale.

L'expérimentation poursuivie avec des tubes d'autres modèles a donné des résultats qui montrent l'intérêt d'un régime d'impulsion à fréquences élevées pour l'éclairage domestique.

Nous continuons nos études selon cette orientation systématique.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *L'action non sélective de la lumière sur le potentiel de surface des semi-conducteurs et spécialement de germanium type n.* Note (*) de M. **Aron Surduts**, présentée par M. Jean Wyart.

La dépendance du potentiel de surface des semi-conducteurs en fonction des photons absorbés, est discutée pour deux cas : La charge d'espace et celle des molécules adsorbées ionisées sont constantes. Dans le deuxième cas, la charge d'espace et la charge de l'absorbat sont modifiées par l'éclairement, mais l'équilibre entre elles reste assuré.

Le photopotentiel ΔY [1] : variation du potentiel de surface Y due aux photons effectivement absorbés par centimètre carré et par seconde L, peut être étudié dans deux conditions spécifiques :

1. La charge d'espace, rapportée à l'unité de surface Σ et la densité de charge des centres recombinants $\langle$ cr $\rangle$ lents, N^-_{crA} ou N^+_{crD}, accepteurs resp. donneurs, restent constantes pendant l'éclairement. Expérimentalement ceci peut être réalisé par des impulsions lumineuses brèves et d'une périodicité suffisamment longue.

2. On modifie l'éclairement d'échantillon et on laisse s'établir le nouvel équilibre entre la charge d'espace et celle des $\langle$ cr $\rangle$ lents. Les égalités.

$\Sigma^- = N^+_{crD}$ dans le cas des molécules (atomes) adsorbées donneurs,
$\Sigma^+ = N^-_{crA}$ » » » » » accepteurs

restent assurées, de même que

$$\frac{d\Sigma^+}{dL} = \frac{dN^-_{crA}}{dL} \quad \text{resp.} \quad \frac{d\Sigma^-}{dL} = \frac{dN^+_{crD}}{dL}.$$

Le calcul est fait pour $\langle$ cr $\rangle$ rapides = o. Ils sont pris en considération dans la mesure qu'ils déterminent la vitesse de recombinaison à la surface. Le cas $\langle$ cr $\rangle$ rapides $\neq$ o, de même que les résultats de mesures sur des échantillons minces seront publiés ultérieurement.

Nous considérons d'abord le cas des molécules (atomes) adsorbées acceptrices qui est fondamental pour le germanium. Ce cas correspond à l'adsorption de l'oxygène et à la formation de la couche du quasi-oxyde.

$$\Sigma^+ \quad \text{et} \quad N^-_{crA} = \text{Cte} \tag{1}$$

On trouve la relation entre Y et L en calculant la dérivée de Σ^+ par rapport à L. On a

$$\Sigma^+ = (n_i \mathfrak{L}_D)\left[\lambda e^{P}(e^{-Y} - 1) + \lambda^{-1} e^{-N}(e^{+Y} - 1) + Y(\lambda - \lambda^{-1})\right]^{\frac{1}{2}}, \tag{2}$$

$$\frac{d\Sigma^+}{dL} = 0, \tag{3}$$

d'où l'on tire

$$(4)\qquad \frac{dY}{dL} = -\frac{\operatorname{th}\left(\frac{Y}{2}\right)\frac{1}{p_0(S_s+S_\nu)}}{\lambda^{-2}\left(\frac{1-e^{-Y}}{1-e^{-2Y}}\right)+\frac{1-e^{Y}}{1-e^{2Y}}+\frac{L}{p_0(S_s+S_\nu)}}.$$

Dans le cas

$$(5)\qquad \Sigma^+ = N^-_{crA}, \qquad dN^-_{crA} = d\Sigma^+ \neq 0,$$

on procède comme suit pour calculer dY/dL :

On cherche d'abord les dérivées de Σ^+ et de N^-_{crA} par rapport à L en prenant en considération que Σ^+ est donné par l'équation (2) et N^-_{crA} par

$$(6)\qquad N^-_{crA} = N_{crA}\frac{1}{1+\exp\left(\frac{E_{crA}-kTY-E_{F_p}}{kT}\right)}.$$

On trouve

$$(7)\qquad \frac{dN^-_{crA}}{dL} = -N^{-X}_{crA}\left(\frac{1}{p_0(S_s+S_\nu)+L}-\frac{dY}{dL}\right),$$

N^{-X}_{crA} veut dire N^-_{crA} quand très peu de N_{crA} sont occupés par les électrons, par contre il faut prendre N^X_{crA} (neutres) pour le cas $N^-_{crA} \approx N_{crA}$. Seulement ces deux cas caractéristiques sont pris en considération,

$$(8)\qquad \frac{d\Sigma^+}{dL} = \frac{(n_i\mathfrak{L}_D)^2}{2\Sigma^+}\left\{\frac{2(\operatorname{ch}Y-1)}{n_i(S_s+S_\nu)}+\left[\lambda(e^{P-Y}-1)+\lambda^{-1}(1-e^{-X+Y})\right]\frac{dY}{dL}\right\}.$$

Les équations (7) et (8) nous permettent d'expliciter dY/dL :

$$(9)\qquad \frac{dY}{dL} = \frac{1}{p_0(S_s+S_\nu)+L}\left[\frac{\lambda(e^{-Y}-1)+\frac{2\lambda L(\operatorname{ch}Y-1)}{p_0(S_s+S_\nu)}-\lambda(1-e^{Y})+\frac{2N^{-X}_{crA}\Sigma^+}{(n_i\mathfrak{L}_D)^2}}{\lambda(e^{-Y}-1)-\frac{2\lambda L\operatorname{sh}Y}{p_0(S_s+S_\nu)}+\lambda^{-1}(1-e^{Y})+\frac{2N^{-X}_{crA}\Sigma^+}{(n_i\mathfrak{L}_D)^2}}\right],$$

$$\text{avec}\quad \lambda = \frac{p_0}{n_i} = \frac{n_i}{n_0} < 1.$$

On se rend facilement compte que $|dY/dL|$ est plus petit que $1/[p_0(S_s+S_\nu)+L]$ et qu'ainsi dN^-_{crA}/dL est essentiellement négatif. Ce qui veut dire que la densité des accepteurs ionisés diminue sous l'effet d'éclairement. Pour $Y \to 0$ et $Y \to \infty$, dN^-_{crA}/dL tend vers zéro.

Des expressions analogues s'obtiennent pour les $\langle$ cr $\rangle$ lents donneurs. De même, les photons absorbés provoquent la diminution de la densité des molécules adsorbées ionisées, N^+_{crD}. Mais il ne faut pas déduire de la diminution des N^-_{crA} resp. des N^+_{crD} sous l'influence de la lumière, qu'il y a nécessairement une photodésorption. Ceci peut signifier une augmentation des N^X_{cr} (neutres), sans que la densité totale des $\langle$cr$\rangle$ lents en soit modifiée. On peut vérifier expérimentalement que l'abaissement du potentiel de surface Y sous l'influence de la lumière sera plus grand dans le cas $d\Sigma \neq 0$ que dans le cas $\Sigma = $ Cte.

Le cas mixte : N_{crD} et N_{crA} présents simultanément.

La surface de germanium possède en permanence une couche de quasi-oxyde, qui joue le rôle des ⟨ cr ⟩ lents accepteurs. Par conséquent, pour le germanium, le cas des ⟨ cr ⟩ lents donneurs doit être examiné comme un cas mixte : des donneurs et des accepteurs avec la prédominance de la charge des donneurs ionisés. Pour faciliter le calcul, nous admettons que les N^-_{crA} et N^+_{crD} agissent parallèlement et que leur interaction est rendue, en première approximation, simplement par la soustraction de leurs charges. La relation de base sera la suivante :

$$(10) \qquad \frac{d\Sigma-}{dL} = \frac{(dN^+_{crD} - N^-_{crD})}{dL} \qquad \text{avec} \quad N^+_{crD} > N^-_{crA}.$$

Le calcul à suivre est semblable à celui déjà fait pour les accepteurs avec la possibilité de plusieurs combinaisons selon l'emplacement des niveaux énergétiques des donneurs et accepteurs : E_{crD} resp. E_{crA} vis-à-vis des niveaux quasi-Fermi. E_{F_n} resp. E_{F_p}. Un cas est intéressant puisqu'il permet d'envisager l'augmentation du potentiel de surface Y positif sous l'influence d'éclairement, ce qui est contraire à l'action habituelle des photons. Ce cas exceptionnel a pu être observé chez un échantillon de germanium *n*. Mais ce résultat expérimental peut être expliqué aussi du point de vue de l'hétérogénéité macroscopique de la répartition des sites favorables à l'absorption des accepteurs et des donneurs. La diminution de la charge des accepteurs ionisés peut être plus forte que celle des donneurs et l'on observera ainsi une augmentation relative de la charge positive des ⟨ cr ⟩ lents avec comme corollaire l'augmentation de la barrière positive du potentiel à la surface Y.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 980.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur l'énergie d'interaction du dernier neutron et du dernier proton des noyaux impair-impair.* Note (*) de MM. **Christian Ythier** et **Ruurd Van Lieshout**, présentée par M. Francis Perrin.

La variation de l'énergie d'interaction du dernier neutron et du dernier proton des noyaux impair-impair en fonction du nombre de neutrons semble présenter une structure fine en relation probable avec la constitution du cœur pair-pair. Cette structure fine est comparée avec une structure analogue observée dans la variation en fonction du nombre de neutrons de l'énergie d'excitation du premier niveau 2^+ des noyaux pair-pair.

Si l'on examine la variation de l'énergie d'excitation du premier niveau 2^+ des noyaux pair-pair en fonction du nombre de neutrons présents dans le noyau, on constate qu'elle présente une structure fine ([1]). C'est ainsi que dans la région $25 < N < 50$ l'énergie E (2^+), semble varier linéairement dans des intervalles dont la largeur est le plus souvent $\Delta N = 4$. La figure 1 montre que ces intervalles sont limités par une discontinuité marquée lorsque N atteint la valeur 34 (Ni), 38 (Zn), 42 (Ge et Se) et 46 (Kr). Dans la région $50 < N < 82$, c'est le paramètre de masse B_2 du mouvement de vibration, paramètre calculé à partir des données de l'excitation coulombienne, qui semble jouir d'une propriété analogue ([1]), ([2]).

Il nous a paru utile d'examiner si une régularité analogue se manifeste dans la variation avec N de certaines propriétés du noyau considéré dans son état fondamental, en particulier de l'énergie d'interaction E_{np} des dernières particules impaires des noyaux impair-impair : cette dernière variation pourrait être en effet en relation avec celle de la constitution du cœur pair-pair de ces noyaux ([3]).

Si Z et N désignent respectivement le nombre de protons et le nombre de neutrons présents dans le cœur pair-pair, l'énergie E_{np} se calcule à partir des énergies de séparation $S_n(Z+1, N+1)$ et $S_n(Z, N+1)$ d'un neutron par la relation $E_{np} = S_n(Z+1, N+1) - S_n(Z, N+1)$; on a également la relation $E_{np} = S_p(Z+1, N+1) - S_p(Z+1, N)$. Ces énergies de séparation d'un nucléon peuvent être calculées à partir de tables de masses atomiques ([4]). Comme les différences de masse mesurées et les bilans d'énergie de désintégration ou de réaction nucléaire sont souvent plus précis que les masses atomiques correspondantes, nous avons utilisé dans la mesure du possible pour le calcul de l'erreur probable, non pas l'erreur attachée à ces masses elles-mêmes, mais celle attachée aux données expérimentales originales.

La variation de E_{np} dans la région $20 < N < 52$ est représentée sur la figure 2. Si on la compare à celle de E $(2^+)_1$, on constate que, pour $N = 28$ et $N = 50$, au minimum de E_{np} correspond un maximum de E $(2^+)_1$. Mais la ressemblance existant par ailleurs entre les deux figures est frappante : La figure 2 montre que le germanium présente un maximum remarquable à $N = 38$ et un minimum marqué à $N = 42$. Il semble se présenter des

discontinuités à N = 22 (Ca), 26 (Ca), 30 (Fe), 34 (Ni), 38 (Ge et Zn), 42 (Ge) et 46 (Se), tandis que dans l'intervalle la variation semble approximativement linéaire [Ca, Ni, Zn, Ge, (Se)].

Dans la région 50 < N < 82, en raison de caractère incomplet et, dans presque tous les cas, encore très imprécis des données, il n'est pas possible d'affirmer que l'énergie E_{np} y présente une variation analogue. Il semble qu'une diminution de E_{np} se manifeste pour Z = 50.

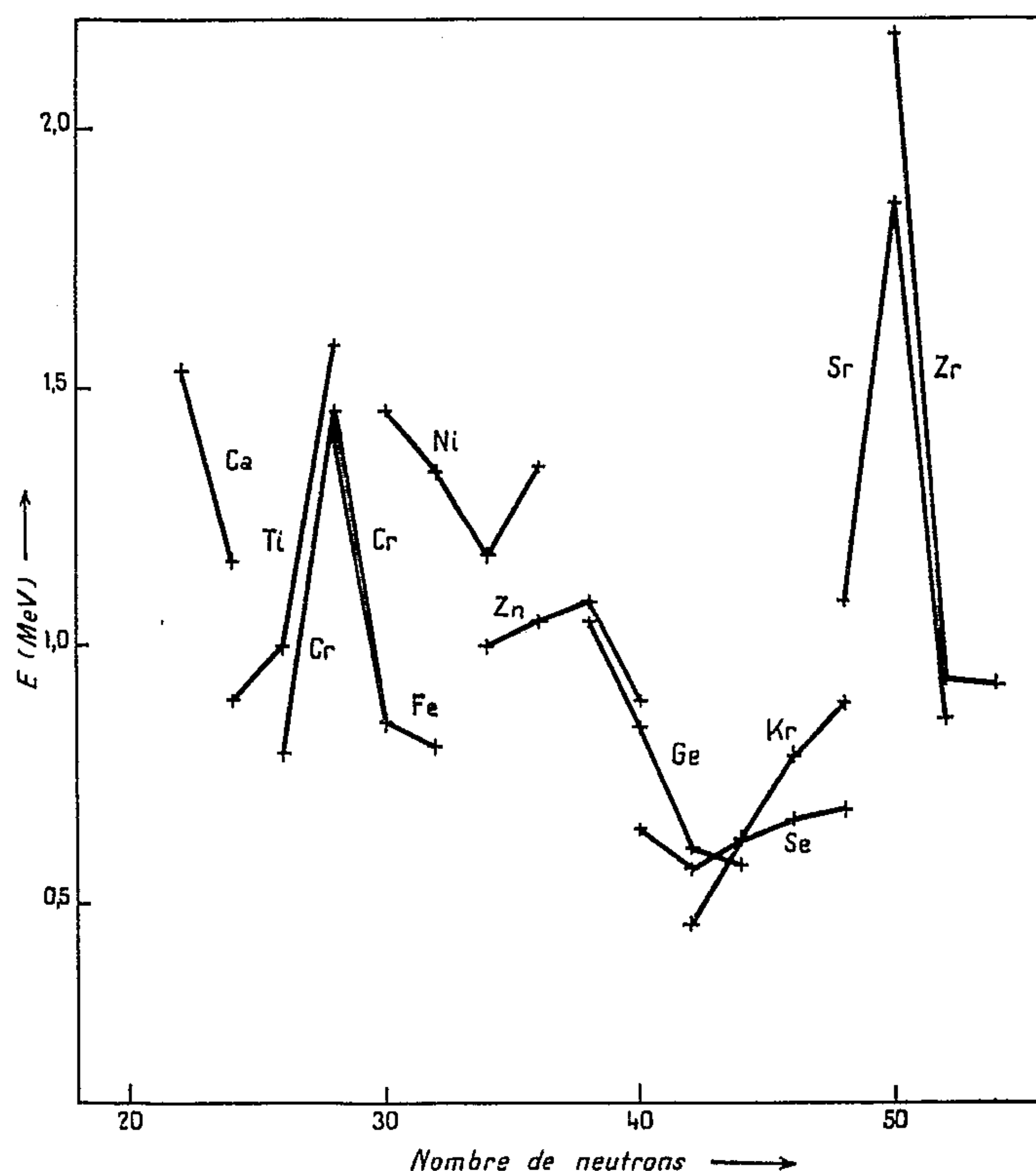


Fig. 1. — Variation de l'énergie d'excitation du premier niveau 2^+ des noyaux pair-pair en fonction du nombre de neutrons entre N = 28 et N = 50 (1).

La structure fine observée dans la variation de E_{np} et de $E(2^+)_1$ ne paraît pas avoir été prévue par la théorie. On ne voit pas comment expliquer dans le modèle en couches l'apparition de discontinuités aussi bien à N = 34, 42, 46 qu'à N = 38 pour les éléments Ni, Zn, Ge, Se et Kr. D'autre part, aucune théorie ne confère une importance particulière à des paires de paires de neutrons : or l'examen des figures 1 et 2 suggère que les deux dernières paires de neutrons ajoutées à un cœur pair-pair peuvent pour certaines valeurs de N jouer un rôle identique.

Il est probable que la structure observée dans la variation de $E(2^+)_1$ se manifeste à propos d'autres propriétés encore, par exemple dans la variation de l'énergie du second niveau 2^+ ou du niveau 3^- collectif.

Le minimum observé à N = 50 (Sr), et probablement à N = 28 (Cr),

dans la variation de E_{np} peut être en relation avec une anomalie de l'une ou l'autre des énergies de séparation $S_n (Z + 1, N + 1)$ ou $S_n (Z, N + 1)$ servant au calcul, sans qu'il soit possible de préciser laquelle.

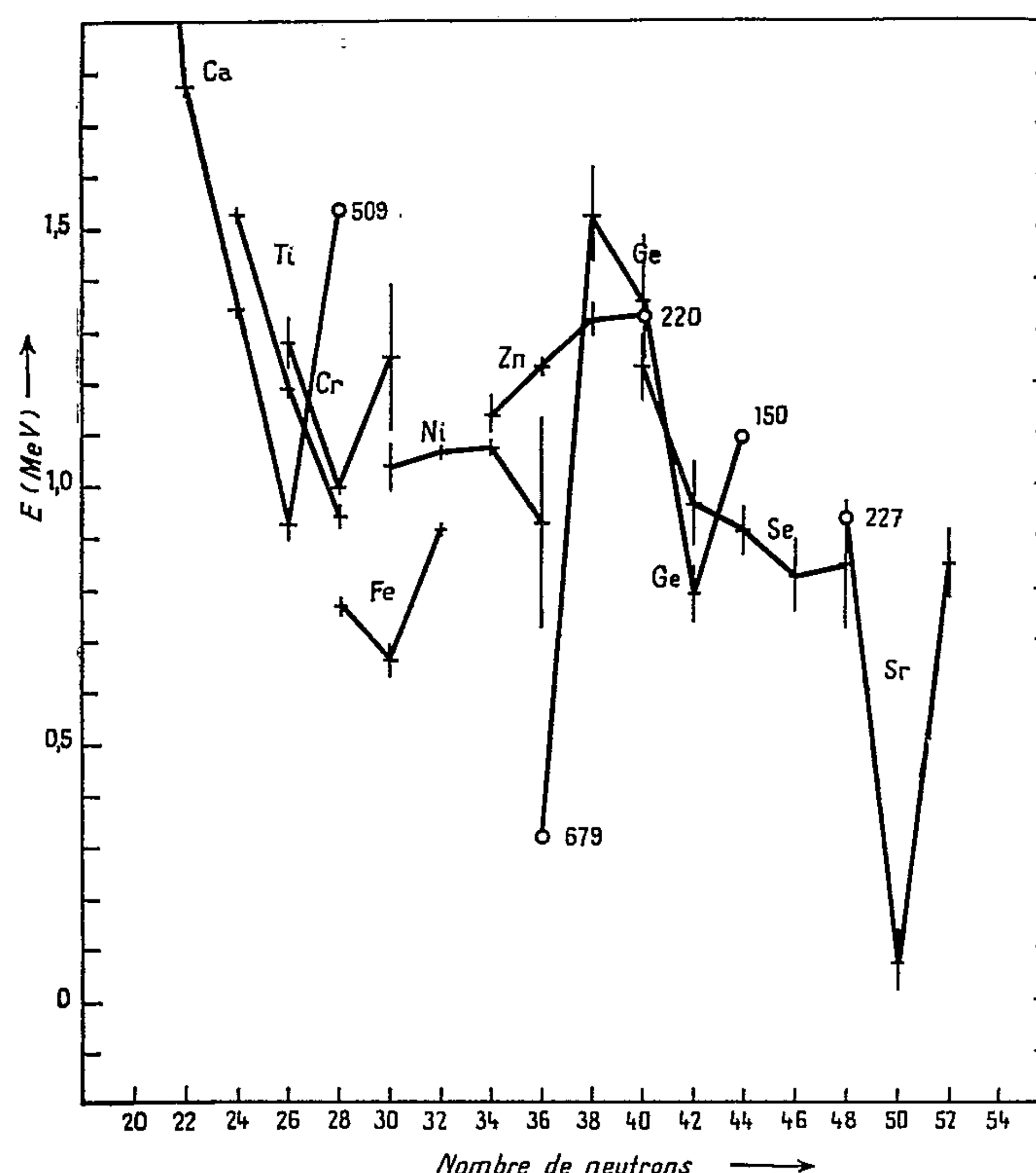


Fig. 2. — Variation de l'énergie d'interaction du dernier proton et du dernier neutron des noyaux impair-impair en fonction du nombre de neutrons présents dans le cœur pair-pair ($20 < N < 52$).

(Le symbole de l'élément est celui du cœur pair-pair; l'erreur probable est indiquée par sa valeur en kiloélectrons-volts ou par un trait vertical.)

La présence d'une même structure fine dans la variation de propriétés aussi différentes que l'énergie d'excitation $E(2^+)_1$ et l'énergie d'interaction E_{np} est en elle-même surprenante.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) C. Ythier et R. Van Lieshout, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960.

(2) D. G. Alkhazov, D. S. Andreev, K. J. Erokhina et I. Kh. Lemberg, *Soviet Physics J. E. T. P.* 6 (33), n° 6, 1958, p. 1036; *cf.* aussi G. M. Temmer et N. P. Heydenburg, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 967.

(3) L'examen d'une autre propriété, l'énergie de formation de paires de nucléons dans les noyaux pair-pair, fait l'objet d'une autre publication.

(4) F. Everling, L. A. König, J. H. E. Mattauch et A. H. Wapstra, *Nuclear Physics*, 18, n° 4, 1960, p. 529; *Nuclear Data Tables*, 1960 (*Consistent Set of Energies liberated in Nuclear Reactions*, Part I, *Targets in the mass-region* $1 \leq A \leq 70$), National Research Council, National Academy of Sciences, Washington 25, D. C. (sous presse); ces tables nous ont été communiquées avant publication par M. Wapstra.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Radiations γ produites par le bombardement du béryllium* 9 *par des deutérons de* 2 *à* 5,6 MeV. Note (*) de M. **Martin Suffert**, Mme **Denise Magnac-Valette** et M. **Jean Yoccoz**, présentée par M. Francis Perrin.

Nos expériences mettent en évidence deux raies γ, l'une d'énergie égale à l'énergie d'excitation, l'autre inférieure de 2 MeV à la première. Nous donnons ici les résultats préliminaires concernant la variation de la section efficace.

Nous avons étudié le rendement en photons γ énergiques de la réaction $^{9}Be\,(d, \gamma)\,^{11}B$ pour des énergies de deutérons variant entre 2 et 5,6 MeV. L'étude a été entreprise en vue de contrôler l'existence de la réaction inverse de la réaction photonucléaire γ — *d*. Dans cette expérience, nous ne nous sommes intéressés qu'aux rayonnements γ dont l'énergie est

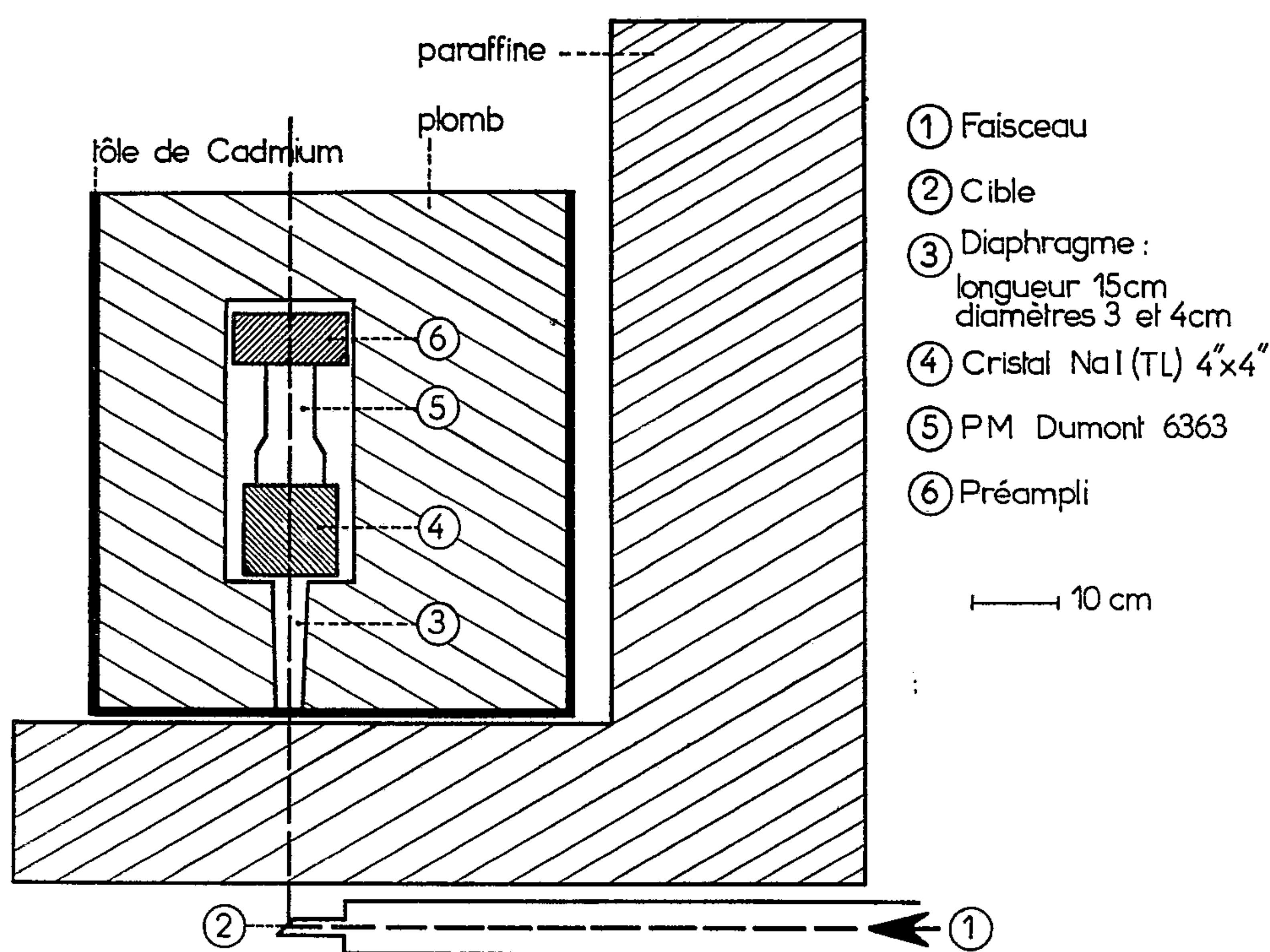


Fig. 1.

voisine de l'énergie d'excitation. Pour le noyau cible choisi (^{9}Be), aucune autre réaction en compétition ne peut donner des γ d'énergie aussi élevée.

Le faisceau de deutérons est fourni par l'accélérateur du type Van de Graaff de 5,5 MeV, du Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg-Cronenbourg. Nous avons fabriqué nos cibles en évaporant du béryllium métallique sur du tantale.

La figure 1 donne un schéma du dispositif expérimental. Le détecteur est un cristal de NaI (Tl) de 10 × 10 cm, fortement blindé et diaphragmé. Sa résolution en énergie est alors de 13,5 % pour un γ de 15,1 MeV.

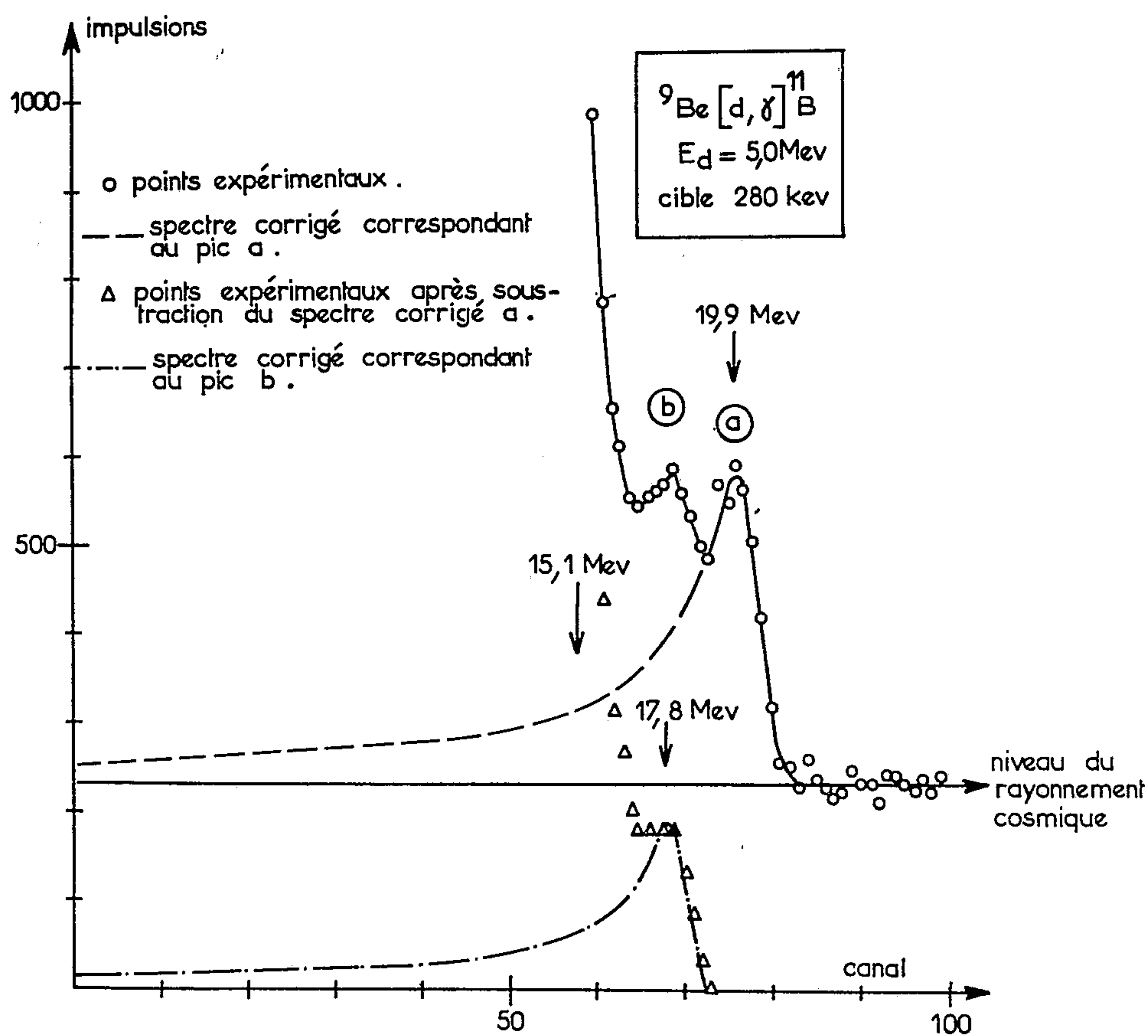


Fig. 2.

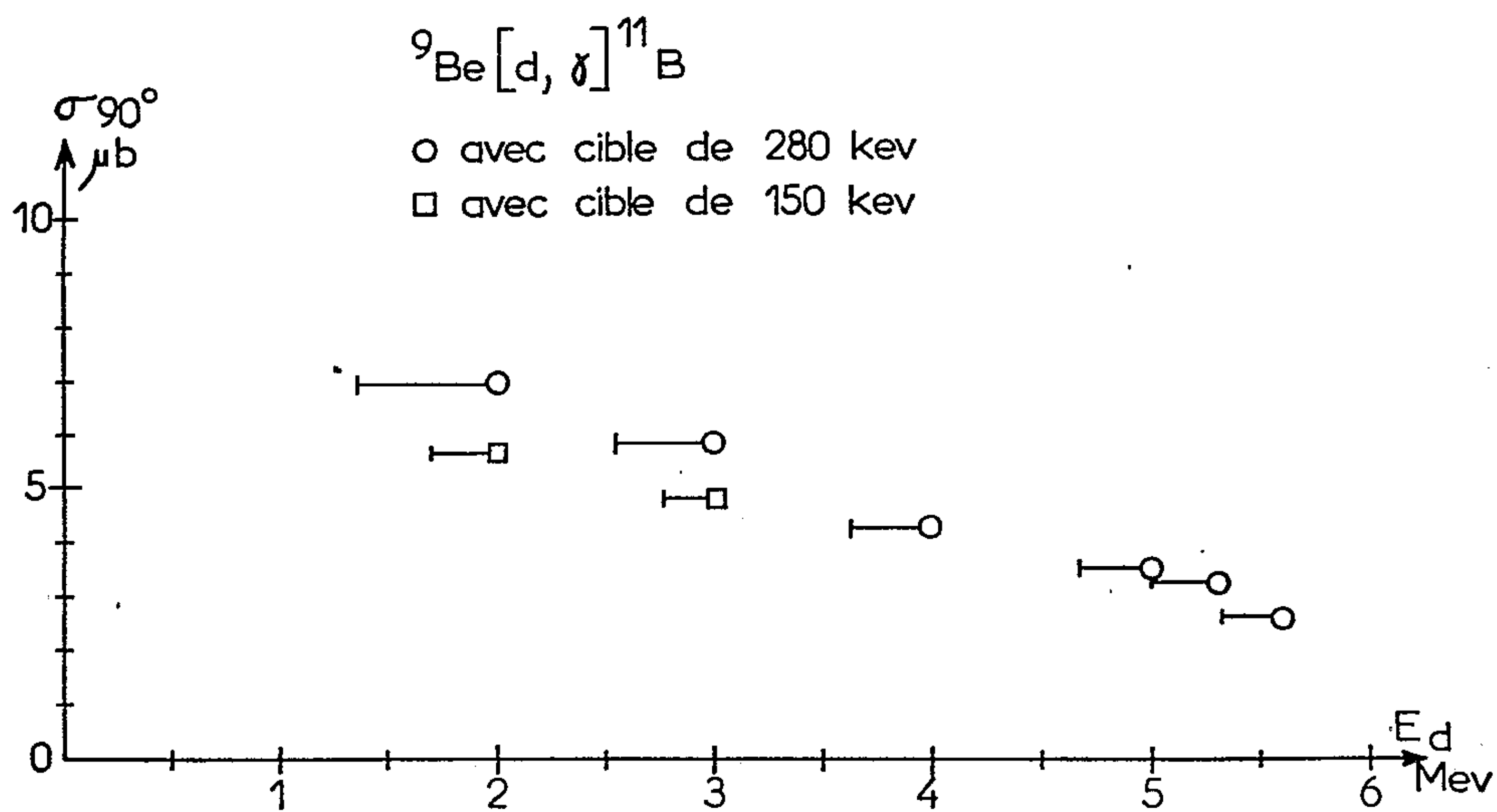


Fig. 3.

Nous avons calculé l'efficacité de détection en utilisant un spectre standard déterminé expérimentalement et en faisant les corrections pour les effets d'angle solide et des absorbants disposés entre la cible et le détecteur. La figure 2 montre un spectre typique. L'énergie du pic (*a*) correspond à l'énergie d'excitation. L'énergie du pic (*b*) est d'environ 2,2 MeV, inférieure à l'énergie du pic (*a*). Les intensités des deux rayonnements sont voisines. Cette configuration se retrouve dans tous les spectres correspondants aux différentes énergies incidentes.

La figure 3 donne les résultats préliminaires de deux séries de mesures. La section efficace indiquée est celle du rayonnement (*a*) dont l'énergie est égale à l'énergie d'excitation. La figure donne les mesures faites avec deux cibles différentes, d'épaisseurs respectives 280 et 150 keV pour des protons de 2,6 MeV. Les barres horizontales indiquent la perte d'énergie des particules incidentes dans la cible. La section efficace pour la production du rayonnement le plus énergique décroîtrait de 7 à 2,5 μb entre 2 et 5,6 MeV.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sels de cobalt bis-tryptophane*. Note (*) de Mlle **Jeanne Brigando** et M. **Antonio Hidalgo** [1], présentée par M. Jean Lecomte.

Le complexe interne bis-(tryptophane) cobalteux [Co^{II}-2-try]'' [2] a été isolé. Oxydé par l'eau oxygénée, le Co^{+2} se transforme en Co^{+3}.

Cette étude se rapporte à l'action du tryptophane sur le chlorure cobalteux en milieu alcalin.

Si une solution aqueuse de chlorure cobalteux et de tryptophane en proportions équimoléculaires (10^{-2} M), est additionnée d'une solution d'hydroxyde de sodium (N), on note un début de précipitation pour un équivalent de soude environ. Le précipité est soluble dans l'alcool méthylique et dans l'alcool éthylique.

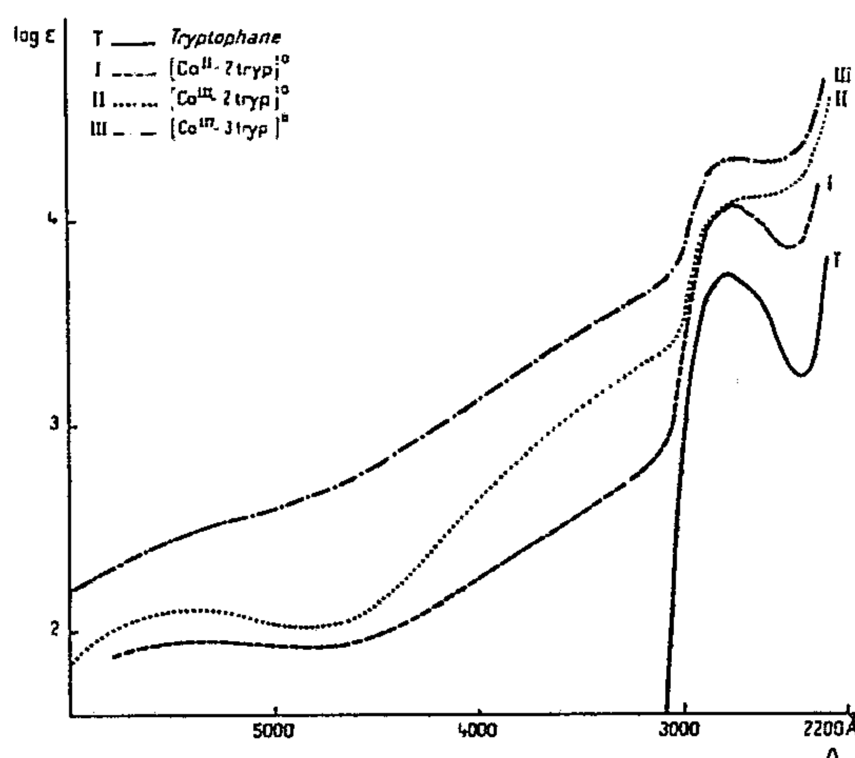
La densité optique, à une longueur d'onde donnée, des solutions chlorure cobalteux-tryptophane, dans l'éthanol à 80 % a été déterminée en fonction de la concentration en hydroxyde de sodium. Les rapports moléculaires tryptophane/chlorure cobalteux des constituants variaient de 4 à 1 pour une concentration constante en chlorure cobalteux (10^{-3} M). Les longueurs d'onde choisies (3 300, 3 500 et 4 000 Å) se rapportent à des régions de forte absorption des composés et transparentes pour le tryptophane. Les courbes débutent par un palier, puis l'absorption croît rapidement, tant que le milieu reste homogène, à partir d'une concentration en hydroxyde de sodium voisine de 10^{-3} M.

Nous avons effectué plusieurs préparations à partir de proportions différentes de réactifs. Ces dernières correspondaient à une et à deux molécules de tryptophane par molécule de chlorure cobalteux. On avait pris soin d'ajouter, au préalable, directement à la solution de tryptophane une solution d'hydroxyde de sodium dans les proportions une molécule de soude par molécule de tryptophane. Les précipités centrifugés ont été lavés à l'eau pour éliminer le chlore ionisé. Les différentes opérations furent effectuées en présence d'azote.

Le cobalt a été dosé colorimétriquement par la méthode au nitrososel R, après destruction de la matière organique, le C, H, N, Cl pondéralement par microdosages. Les différentes préparations conduisent au même composé (I) de formule Co-2-try. Ce sel est insoluble dans l'eau, faiblement soluble dans l'alcool éthylique, plus soluble dans l'alcool méthylique (solubilité de l'ordre de 10^{-3} M).

Le diagramme polarographique (10^{-3} M) dans l'alcool méthylique à 60 % en présence de KCl 0,2 M/l et de méthylcellulose (1 cm, 2 g/l) confirme que le cobalt est divalent.

La densité optique des solution alcooliques (Me OH, 60 %) a été déterminée entre 6 000 et 2 200 Å en cuves fermées en présence d'azote. On se sert du spectrophotomètre Jobin et Yvon à lecture directe. Le faisceau incident traverse une solution témoin de même concentration en alcool que la solution à étudier, afin d'éliminer l'absorption propre du solvant. Le spectre (I, *fig.*) est caractérisé par une bande visible très aplatie (maximum, 5 400 Å environ minimum 4 800 Å environ) et une bande ultraviolette (maximum 2 800 Å ; minimum, 2 480 Å) peu différente de celle du tryptophane (T, *fig.*). La position du maximum reste la même tandis que le minimum s'oriente vers le rouge. Notons toutefois, dans cette région ultra-violette, une augmentation de la densité optique du complexe par rapport à celle du tryptophane.



Laissées en flacons, les solutions évoluent. En particulier la bande ultraviolette tend à disparaître et à être remplacée par un maximum secondaire.

Les résultats analytiques et la très faible solubilité de ce produit en solution aqueuse indiquent la formation d'un complexe interne (I) $[Co^{II}\text{-}2\text{-}try]^{0}$. Le tryptophane serait dicoordiné et lié au cobalt par la paire d'électrons libres de ses deux atomes d'azote. Les deux charges du Co^{2+} se trouveraient neutralisées par les ions carboxyliques des deux molécules de tryptophane.

Ce complexe en solution dans l'alcool méthylique a la propriété de précipiter sous l'action de l'eau oxygénée (10 V). Le précipité centrifugé a été séché sous le vide. D'après les résultats analytiques, la composition chimique ne paraît pas modifiée, mais le diagramme polarographique précise que le cobalt est trivalent.

Ce produit (II) insoluble dans l'eau reste faiblement soluble dans l'alcool méthylique et dans l'alcool éthylique.

Le spectre d'absorption (II, *fig.*) diffère de celui du composé (I) On note également une bande très aplatie dans le visible (maximum 5 420 Å ; minimum 4 840 Å); mais la bande ultraviolette se trouve remplacée par un

maximum secondaire 2 800-2 500 Å) qui rappelle celui du $[Co^{III}\text{-3-try}]^0$ (III, *fig.*) (³).

Ce complexe (II) ne semble pas renfermer de groupe hydroxyle libre. Afin de contrôler la présence d'un groupe hydroxyle, nous avons effectué des titrages conductimétriques sur 200 cm³ de solution (10^{-3} M) dans l'alcool méthylique à 60 % : titrage direct par HCl 10^{-1} M et également titrage en retour par une solution de NaOH 10^{-1} M de l'excès d'acide ajouté (5.10^{-3} M). Les résultats sont négatifs : dans le premier cas, la résistivité des solutions augmente régulièrement, dans le deuxième cas, la courbe de titrage correspond à la totalité de l'acide ajouté.

D'autre part, la solution méthylique de ce complexe a été précipitée par HCl N (pH < 1), le produit de précipitation centrifugé, lavé à l'eau pour éliminer le chlore ionisé et séché sous le vide. La constitution chimique reste la même, pas de chlore n'a été fixé.

En résumé, l'oxydation du produit (I) *conduit au complexe interne* (II) $[Co^{III}\text{-2-try}]^0$. *Le tryptophane serait dans ce complexe tricoordiné et lié au cobalt par ses deux atomes d'azote et un atome d'oxygène.*

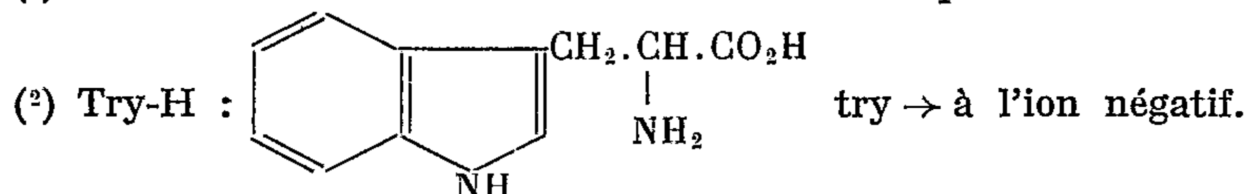
Pour neutraliser les trois charges positives du cobalt, il y a lieu d'admettre, indépendamment des deux ions carboxyliques COO^- des deux molécules de tryptophane, une charge électronique supplémentaire, celle qui correspondrait à l'ionisation du groupe NH du noyau pyrrol de l'une des molécules de tryptophane.

La comparaison du spectre infrarouge du tryptophane avec ceux des complexes (I) et (II) paraît confirmer l'interprétation des structures déduites de leur constitution chimique. Étude qui fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(¹) Travail effectué avec la collaboration technique de Mme Mireille Morel.

(²) Try-H :



try → à l'ion négatif.

(³) J. Brigando et A. Hidalgo, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2318.

(*Laboratoire de Chimie C
et Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'autodiffusion du zirconium en phase β cubique centrée.* Note (*) de MM. **Dimitri Volokoff, Serge May** et **Yves Adda**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'autodiffusion du zirconium a été étudiée en utilisant l'isotope ^{95}Zr. On a déterminé les coefficients d'autodiffusion D, dans un domaine de température compris entre 900 et 1 240°. Ils peuvent être représentés par l'équation

$$D(cm^2.s^{-1}) = 4,2.10^{-5} \exp\left(\frac{-24\,000}{RT}\right),$$

où R est la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

Les échantillons utilisés dans notre étude sont constitués de deux cylindres de 13 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur de zirconium Van Arkel, soudés par leur base suivant une technique déjà décrite (1). Avant soudure, on dispose entre ces deux cylindres une feuille de zirconium de 6 mm de diamètre et d'épaisseur h voisine de 5 μ, préalablement irradiée par des neutrons pendant 8 jours sous un flux de 10^{12} n.cm^2.s^{-1}.

Après soudure, les couples sont traités thermiquement à des températures comprises entre 900 et 1240° sous un vide inférieur à 5.10^{-6} mm Hg pendant des durées variant de 5 à 24 h. Ils sont ensuite sectionnés au tour sous atmosphère d'argon parallèlement à l'interface de soudure, suivant une technique utilisée antérieurement pour l'étude de l'autodiffusion de l'uranium (2). On mesure alors l'activité γ des copeaux obtenus après chaque sectionnement. Cette mesure est compliquée par le fait que l'irradiation de zirconium conduit à deux isotopes ^{97}Zr et ^{95}Zr (ayant respectivement 17 h et 65 jours de période) qui se désintègrent en donnant naissance à deux isotopes radioactifs ^{97}Nb et ^{95}Nb (ayant respectivement 74 mn et 35 jours de période). Les spectres γ des isotopes de niobium et de zirconium étant très voisins, il est difficile de les séparer par spectrographie γ.

Pour ne pas être gêné par l'activité γ du niobium on peut effectuer les mesures après un temps suffisamment long pour que l'activité due au ^{97}Nb soit négligeable, mais assez court pour que celle due au ^{95}Nb ne soit pas gênante. Des calculs et des expériences ayant montré que l'activité due au niobium était inférieure à 7 % de l'activité totale si les mesures étaient effectuées entre les 3e et 7e jours après la sortie de pile. Nous avons adopté ces conditions dans nos essais : nous donnons, dans la figure 1, une courbe de diffusion représentant les variations d'activité (a) (due au ^{95}Zr) en fonction de la pénétration.

La solution de l'équation de diffusion, correspondant à nos conditions expérimentales est, en toute rigueur :

$$a = \frac{a_0}{2}\left[\Theta\left(\frac{h+x}{2(Dt)^{\frac{1}{2}}}\right) + \Theta\left(\frac{h-x}{2(Dt)^{\frac{1}{2}}}\right)\right],$$

avec

$$\Theta(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-z^2)\, dz,$$

a_0 est la concentration de l'isotope dans la plaquette d'épaisseur h;
a est la concentration à la distance x;
D et t respectivement le coefficient et la durée de diffusion;
z une variable d'intégration.

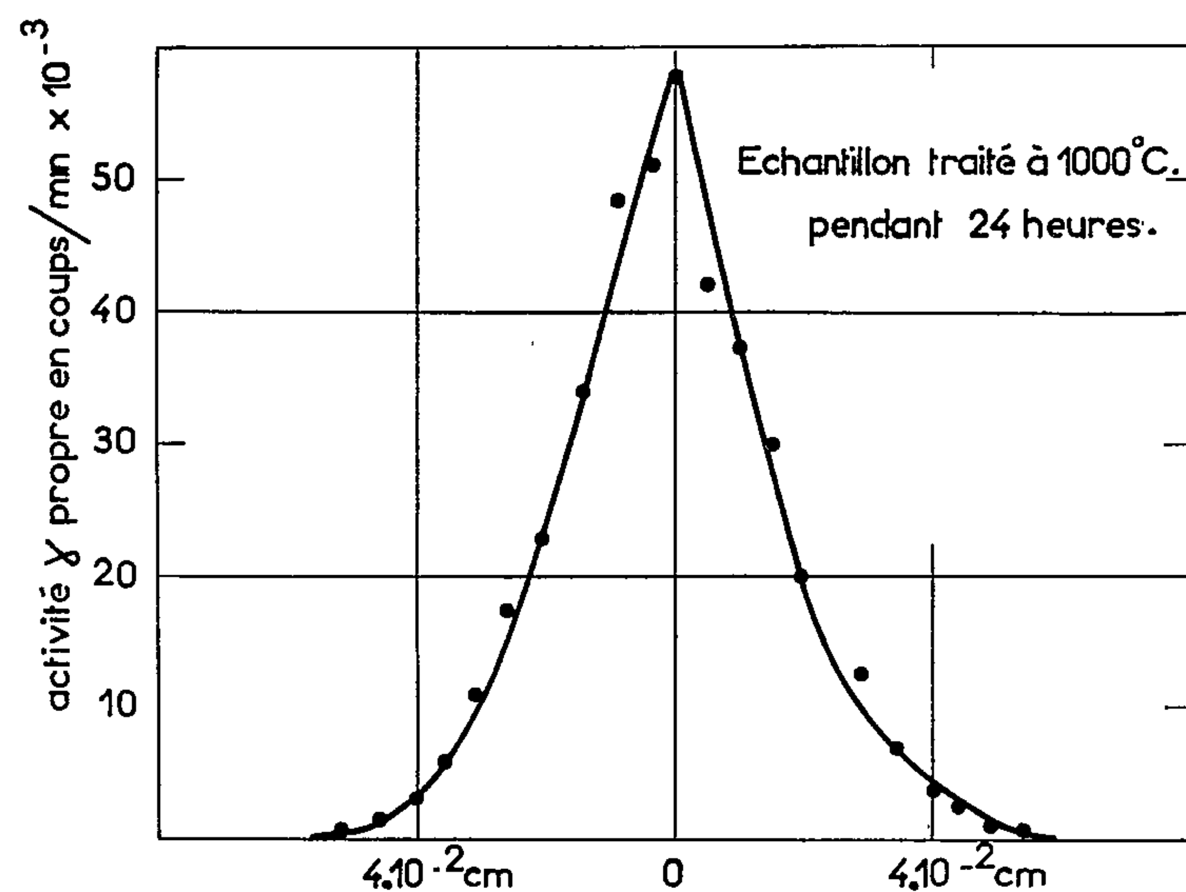


Fig. 1.

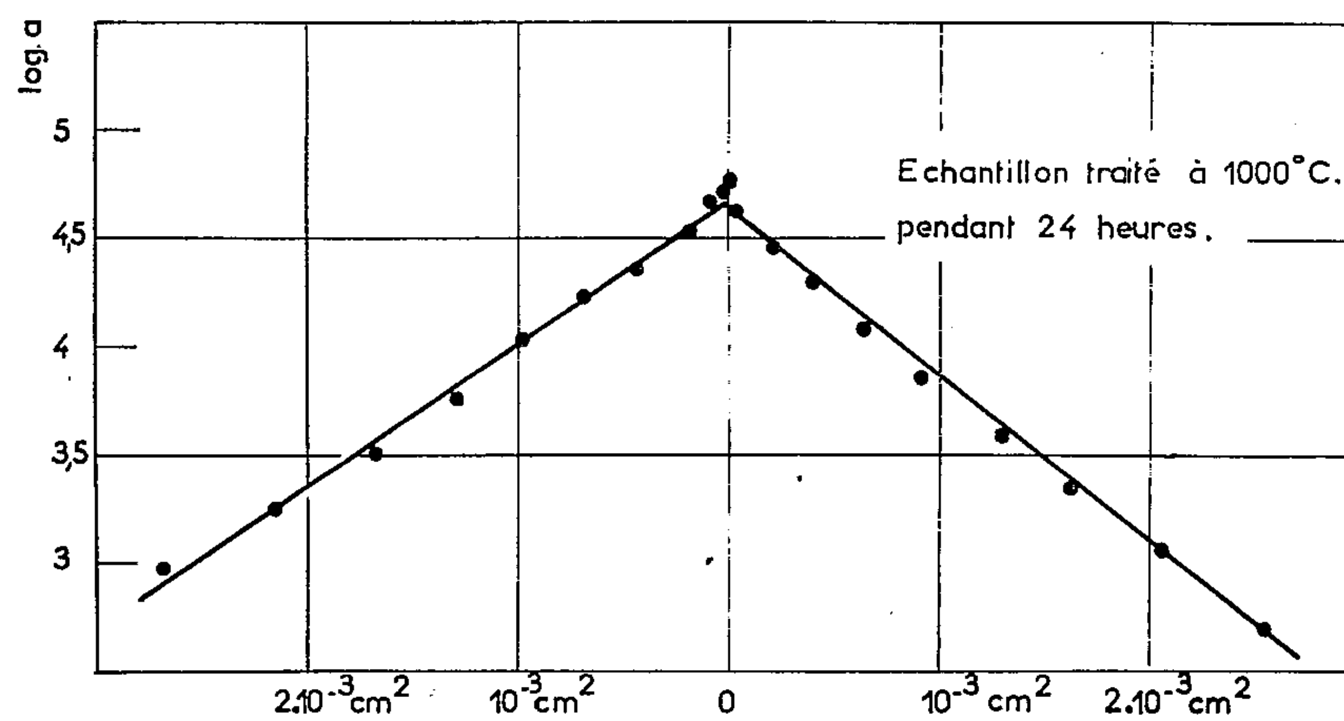


Fig. 2.

Mais dans nos expériences, $h/2 < 0,1\,(\mathrm{D}t)^{\frac{1}{2}}$, il est plus simple ([3]) d'utiliser la solution

$$\frac{a}{a_0} = \frac{h}{(\mathrm{D}t)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(\frac{-x^2}{4\mathrm{D}t}\right).$$

L'aspect linéaire des courbes représentant le logarithme de l'activité en fonction du carré de la distance justifie cette solution (*fig.* 2). Il indique, de plus, que l'autodiffusion intergranulaire est négligeable.

Les coefficients d'autodiffusion déterminés de 900 à 1240° sont portés dans le tableau suivant :

Température (°C).	D ($cm^2.s^{-1}$).	Température (°C).	D ($cm^2.s^{-1}$).
900	$1,6.10^{-9}$	1042	$5,2.10^{-9}$
920	$1,9.10^{-3}$	1094	$7,6.10^{-9}$
950	$2,3.10^{-9}$	1204	$1,2.10^{-8}$
1000	$3,5.10^{-9}$	1240	$1,7.10^{-8}$

Le logarithme du coefficient d'autodiffusion D variant linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue T (*fig.* 3), on a déterminé l'énergie d'activation Q et le facteur de fréquence D_0 :

$$Q = 24 \text{ kcal/at-g}, \qquad D_0 = 4,2.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

Ces valeurs sont voisines de celles déterminées par Borisov ([4]) et ne semblent pas incompatibles avec un mécanisme de diffusion par cycles de 4 atomes ([5]).

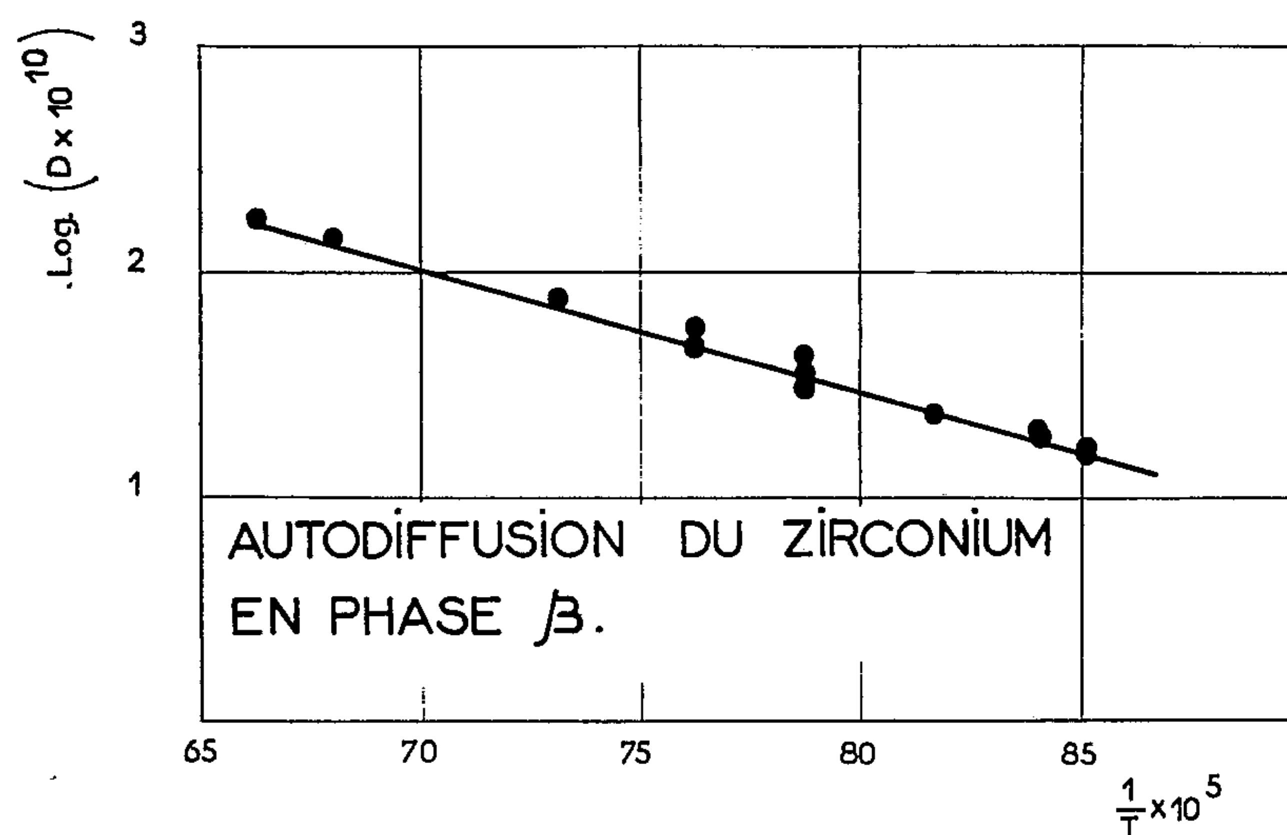


Fig. 3.

(*) Séance du 24 octobre 1960.

([1]) Y. ADDA, J. PHILIBERT et H. FARAGGI, *Rev. Mét.*, 54, n° 8, 1957, p. 597.

([2]) Y. ADDA et A. KIRIANENKO, *J. Nucl. Mat.*, 2, 1959, p. 120.

([3]) S. J. ROTHMAN, L. T. LLOYD, R. WEIL et A. L. HARKNESS, Rapport A. N. L. 5 971, 1959, p. 25.

([4]) E. V. BORISOV, YU G. GODIN, P. L. GRUZIN, A. I. EVSTYUKIN et V. S. ERNELYANOV, *Conférence sur l'utilisation des isotopes et des radiations nucléaires* (291-298), Moscou, 1958.

([5]) G. M. POUND, W. R. BITLER et H. W. PAXTON (Communication personnelle).

(*Laboratoires de Métallurgie du C. E. A. à Saclay.*)

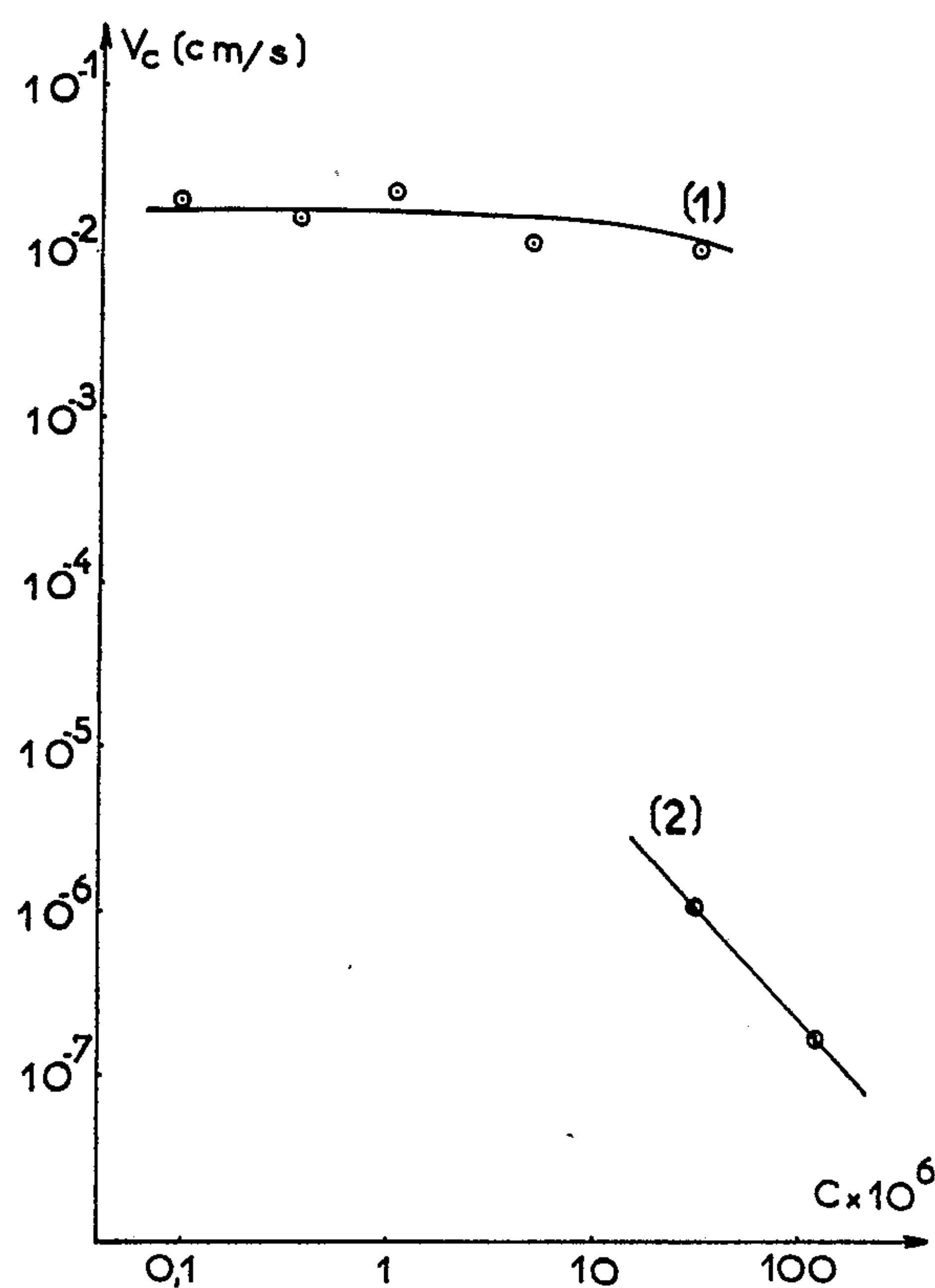
MÉTALLOGRAPHIE. — *Comparaison entre l'influence spécifique d'additions de cuivre et de magnésium sur la recristallisation de l'aluminium de « zone fondue ».* Note de Mlle **Colette Frois** et M. **Omourtague Dimitrov**, transmise par M. Georges Chaudron.

Nous avions montré dans une Note précédente (1) que l'addition de petites quantités de cuivre ($0{,}36.10^{-6}$ à 120.10^{-6}) dans un aluminium de très haute pureté préparé par la méthode de la « zone fondue » se manifeste, pour les plus faibles teneurs, par une diminution importante de la vitesse de germination, alors que la vitesse de croissance maximale des nouveaux cristaux reste sensiblement constante. Des expériences récentes permettent de préciser le comportement des alliages à plus forte concentration, et de comparer l'influence d'addition de cuivre et de magnésium, après laminage à un taux de réduction de 97 %, dans l'azote liquide.

Dans des échantillons contenant 30.10^{-6} de cuivre, au cours de recuits à 14° C, les nouveaux cristaux se développent d'abord avec une vitesse proche de celle qu'on observe dans l'aluminium très pur, mais leur croissance s'arrête assez vite et l'état structural atteint après un recuit de quelques heures à 14° C varie ensuite très peu pour un séjour de plusieurs mois à la température ambiante. Si l'on porte un tel échantillon à 100° C, il apparaît, dans les régions non recristallisées, de nouveaux cristaux qui se développent avec une faible vitesse. La figure 1 présente les résultats des observations à 100° C et, pour les plus faibles concentrations, les résultats des observations effectuées à plus basse température, extrapolées jusqu'à 100° C. On observe deux processus de croissance : pour les faibles teneurs la vitesse est sensiblement indépendante de la concentration (courbe 1) alors que, pour des teneurs plus élevées, elle décroît quand la concentration en élément d'addition augmente (courbe 2). Les deux types de croissance peuvent coexister dans un même échantillon. D'après les observations micrographiques et les études par mesure de la résistivité électrique l'influence du cuivre commence à être sensible à 14° C pour des concentrations supérieures à 5.10^{-6} (concentration atomique : 2.10^{-6}).

Nous avons effectué des essais analogues sur des alliages contenant 1.10^{-6} à 96.10^{-6} de magnésium, préparés à partir d'aluminium de « zone fondue ». La variation de la vitesse de croissance en fonction de la teneur en magnésium est semblable à celle qu'on observe dans les alliages de cuivre, mais on voit apparaître deux différences. D'une part, l'influence du magnésium devient sensible pour une concentration supérieure : 30.10^{-6} (concentration atomique : 33.10^{-6}). D'autre part, dans le domaine de concentration où ces impuretés ont une influence, la vitesse de croissance est beaucoup plus faible dans les alliages de magnésium que dans les alliages de cuivre, pour une teneur donnée en élément d'addition.

La plupart de nos résultats sont en bon accord avec la théorie proposée par Lücke [2] pour interpréter l'influence des impuretés sur la recristallisation. Elle permet en effet de rendre compte de l'absence d'action des impuretés pour les très faibles teneurs et de l'existence d'une concentration critique au-dessus de laquelle la vitesse de croissance décroît quand la teneur en impureté croît. D'après cette théorie, les influences diffé-



Influence de la quantité de cuivre ajoutée dans l'aluminium, sur la vitesse de croissance des nouveaux cristaux, à 100° C.

Courbe 1 : Valeurs extrapolées à 100° C depuis des températures plus basses.
Courbe 2 : Valeurs mesurées à 100° C.

rentes du cuivre et du magnésium que nous avons observées peuvent s'expliquer si l'on admet que l'énergie d'interaction entre les atomes étrangers et l'interface de recristallisation est plus grande pour le cuivre que pour le magnésium et que la vitesse de diffusion en volume dans l'aluminium est plus faible pour le magnésium que pour le cuivre. Par contre cette théorie ne permet pas d'interpréter l'observation successive des deux processus différents de croissance dans les alliages de cuivre dont la teneur est légèrement supérieure à la concentration critique, ni l'apparition dans ces échantillons d'une orientation préférentielle [1].

En conclusion, l'étude d'alliages d'aluminium à très faible teneur en magnésium et en cuivre montre l'existence de deux processus différents de croissance, suivant la concentration en élément étranger. L'influence de chaque impureté sur la recristallisation de l'aluminium de « zone fondue » est définie par deux caractéristiques : d'une part la concentration minimale à partir de laquelle l'action de cette impureté se manifeste, et d'autre part la valeur, extrapolée à cette concentration limite, de la vitesse de croissance pour le processus lent.

(1) O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 265.
(2) K. LÜCKE et K. DETERT, *Acta Met.*, 5, 1957, p. 628.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLURGIE. — *Influence du nitrure d'aluminium sur la forgeabilité des aciers.* Note (*) de MM. **Paul Bastien** et **Philippe Portevin**, présentée par M. Georges Chaudron.

La diminution de la forgeabilité des aciers sous l'effet d'additions d'aluminium, échelonnées entre 0,0045 et 0,090 %, est étudiée dans le cadre des aciers à 0,35 % de carbone. Les caractères du phénomène sont dégagés et le rôle joué par le nitrure d'aluminium est mis en évidence.

Certains fers et aciers présentent une baisse marquée de plasticité à chaud dans un domaine de températures de l'ordre de 850 à 1150°. Ce phénomène, d'autant plus accusé que la vitesse de déformation est faible, est essentiellement lié à la présence de soufre et accessoirement d'oxygène et il peut être supprimé par une addition de manganèse.

Il existe toutefois, dans les aciers à teneurs normales en soufre, oxygène et manganèse, une autre cause importante de baisse de la plasticité à chaud, moins connue et encore peu clairement comprise : elle est due, à première vue, à une teneur en aluminium qui, tout en restant du domaine des oligoéléments, dépasse un seuil fonction de la nature de l'acier, de son élaboration et de son calmage, ainsi que du mode de déformation à chaud auquel il est soumis. Nous étudions ce phénomène dans le cadre des aciers mi-durs au carbone.

Une gamme A d'aciers renfermant : C = 0,35 %; Si = 0,24 %; Mn = 0,9 %, a été préparée au four à haute fréquence avec des teneurs en aluminium échelonnées entre 0,0045 % (A 1) et 0,090 % (A 7). De plus, un acier industriel de composition : C = 0,29 %; Si = 0,12 %; Mn = 0,62 %; Al = 0,062 %, a également été étudié comme présentant, de façon particulièrement accusée ce phénomène de fragilité à chaud.

Le comportement de ces aciers entre 700 et 1200° a été systématiquement caractérisé par traction et par torsion, en atmosphère contrôlée, sur une large gamme de vitesses de déformation (*fig.* 1 à 4). Les caractères suivants ont été dégagés :

a. en présence d'une teneur en aluminium suffisante, les aciers ont un domaine de baisse de plasticité dans un intervalle (θ_i, θ_f) de températures; en dessous de θ_i, qui coïncide sensiblement avec Ac_1 (720°) et au-dessus de θ_f, situé vers 1150-1200°, la plasticité normale de l'acier est sensiblement retrouvée, sauf pour ce qui concerne θ_f dans le cas des plus fortes teneurs en aluminium;

b. (θ_i, θ_f) augmente au fur et à mesure que s'accroît la durée du cycle de chauffage et, en particulier, le temps de maintien à la température d'essai; le minimum de plasticité s'abaisse et se déplace vers les hautes températures;

c. (θ_i, θ_f) s'élargit et la chute de plasticité s'accentue lorsque diminue la vitesse de déformation; pour une vitesse suffisamment élevée, la fragilité à chaud peut disparaître;

d. les mêmes effets que ceux manifestés en *c* ont lieu lorsque la teneur

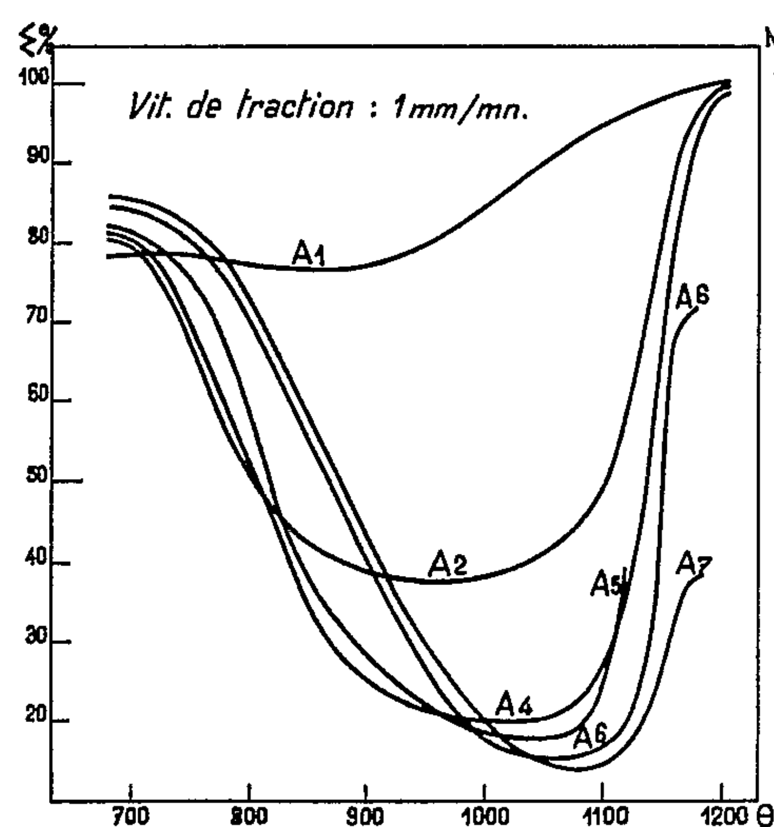


Fig: 1 - *Essais de traction*. Influence de la température et de la teneur en Al sur la striction.

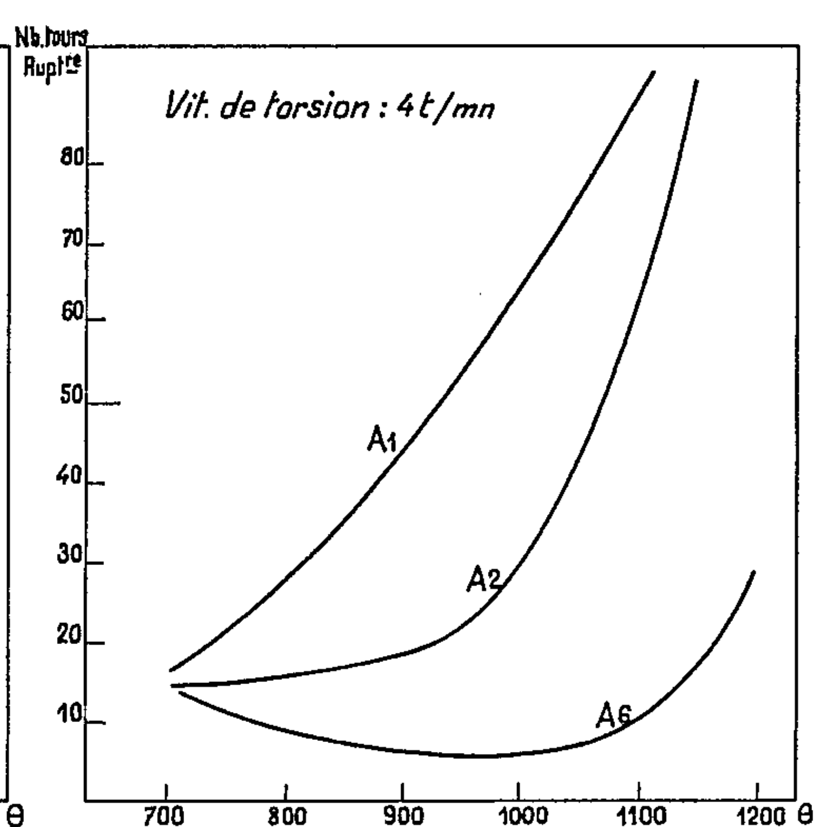


Fig : 2 - *Essais de torsion*. Influence de la température et de la teneur en Al sur le nombre de tours à la rupture.

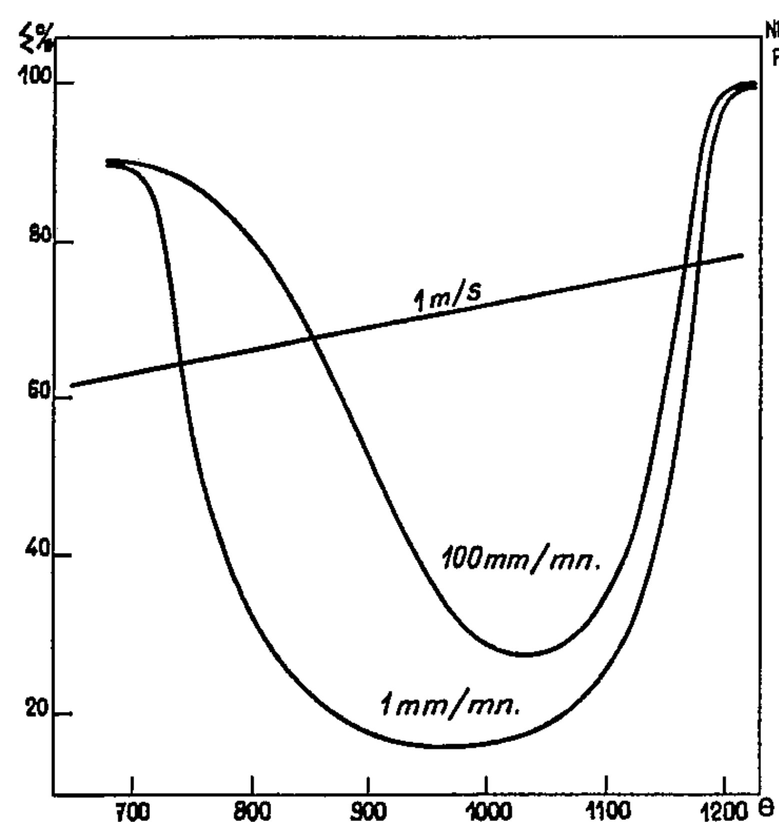


Fig. 3 – *Essais de traction*. Influence de la température et de la vitesse de traction sur la striction.

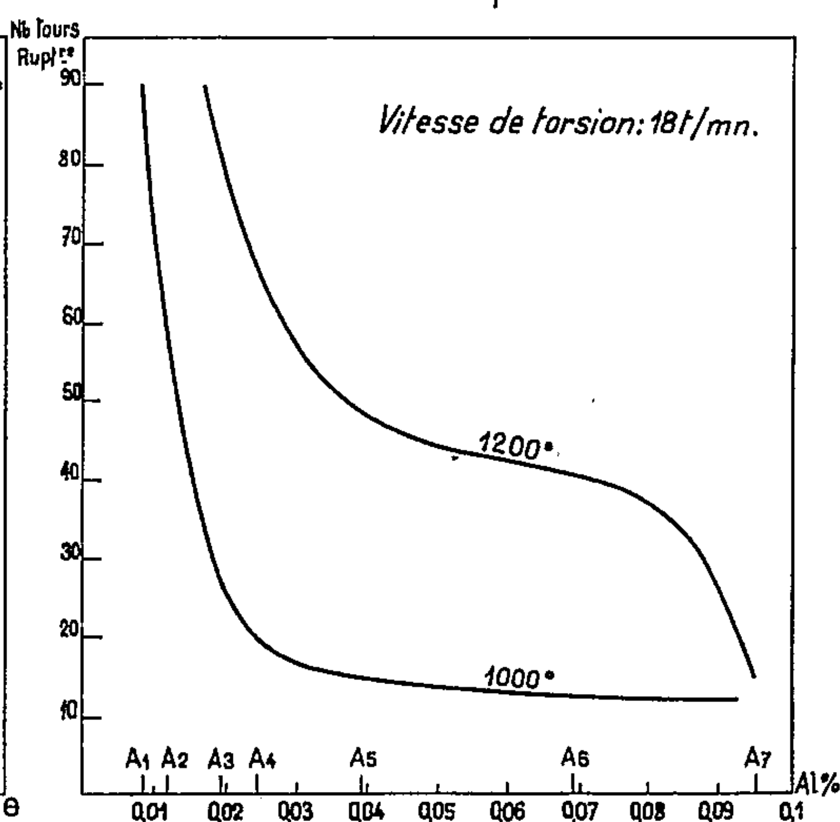


Fig. 4 – *Essais de torsion*. Influence de la température et de la teneur en Al sur le nombre de tours à la rupture.

en aluminium total croît, pour un acier et un type d'élaboration donnés; d'ailleurs, plus la teneur en aluminium total est élevée et plus le minimum de la courbe de la striction en fonction de la température est bas et étalé.

Les ruptures à chaud, dans la zone de chute de plasticité, sont toujours intergranulaires et suivent les joints de la cristallisation γ. Ceci conduit à penser que le phénomène étudié dépend d'une réaction physicochimique ayant lieu aux joints des grains austénitiques, dans laquelle intervient

l'aluminium. Des expériences systématiques sur éprouvettes déformées et trempées énergiquement dès leur rupture nous ont montré que le début de la baisse de plasticité correspond au commencement de la mise en solution du nitrure d'aluminium, à partir de Ac_1, et que le rétablissement de la plasticité vers 1150-1200° concorde avec la mise en solution complète de ce nitrure.

La nécessité de la présence simultanée d'aluminium et d'azote et le rôle du nitrure d'aluminium sont confirmés par les résultats suivants :

a. la chute de plasticité à chaud n'existe pas dans un acier à teneur relativement importante en aluminium (0,033 %) et à teneur exceptionnellement faible en azote (0,0025 %);

b. cette chute disparaît pratiquement si, avant l'essai, l'acier est porté à une température suffisante pour dissoudre totalement Al N et ramené ensuite, à température descndante, à des conditions d'essai où normalement il devrait y avoir fragilité à chaud;

c. il existe, pour une vitesse de chauffage et un temps de maintien donnés, une relation linéaire, significative à 99 %, entre la forgeabilité et le logarithme du produit $Al_s \times N_s$(Al_s et N_s : aluminium et azote solubles).

L'étude du mécanisme proprement dit d'action du nitrure d'aluminium sur la plasticité à chaud de l'acier se poursuit.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(*Centre de Recherches de Physique des Métaux de l'École Centrale et Laboratoire des Usines du Creusot.*)

MÉTALLURGIE. — *Recherche des conditions les plus favorables pour obtenir l'étain de haute pureté par la méthode de la zone fondue.* Note (*) de MM. **Robert Reich** et **Frédéric Montariol**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont étudié la contamination de l'étain fondu par le verre et le graphite et ont recherché, au moyen de mesures de la résistivité électrique à basse température, le métal fournissant par traitement de zone fondue l'étain de la plus haute pureté.

Avant toute opération de zone fondue nous avons été amenés à rechercher pour confectionner la nacelle le matériau polluant le moins possible l'étain traité.

Pour ce faire nous avons irradié dans un flux de neutrons des nacelles de verre « pyrex » et des nacelles en graphite de pureté « nucléaire » dans

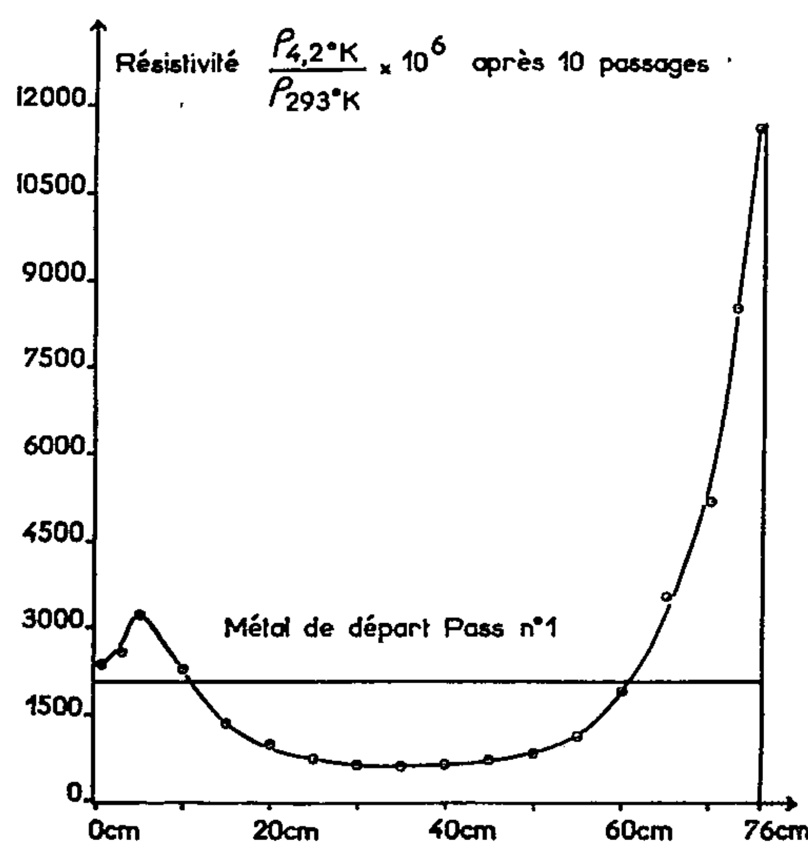


Fig. 1.

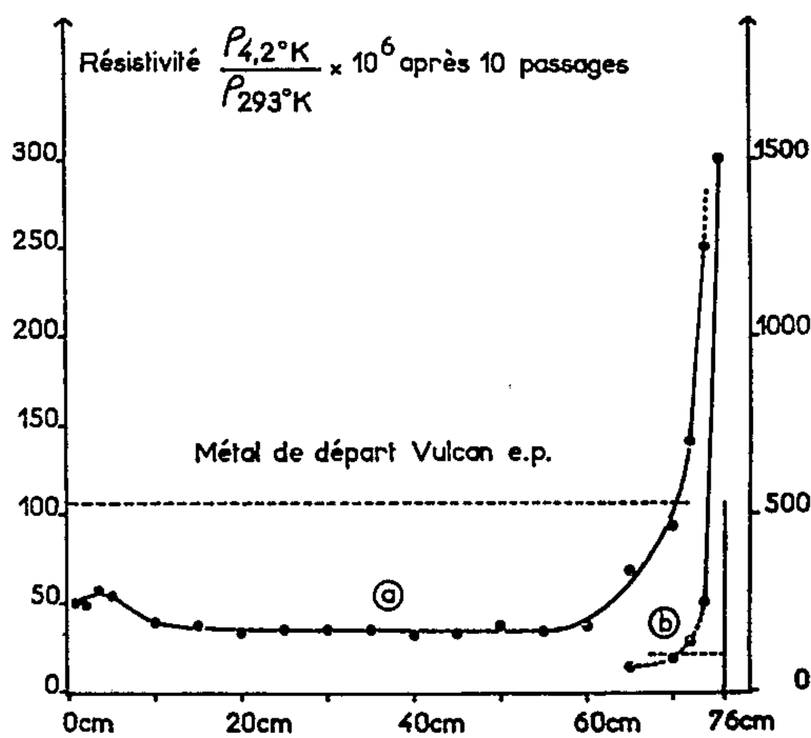


Fig. 2.

Variation de la résistivité électrique le long de barreaux d'étain après 10 passages de zone fondue.

Fig. 1. — Métal de départ étain « Pass » n° 1]$(\rho_{4,2°K}/\rho_{293°K}) = 2076.10^{-6}$].

Fig. 2. — Métal de départ étain « Vulcan » extra pur [$(\rho_{4,2°K}/\rho_{293°K}) = 106.10^{-6}$].
La partie *b* de la courbe est reportée avec des ordonnées réduites de cinq fois (échelle de droite).

lesquelles nous avons ensuite maintenu en fusion de l'étain durant des temps variables. L'activité du métal et celle de la nacelle après ces traitements ont été mesurées afin de déterminer la quantité d'impuretés ayant diffusé de la nacelle dans l'échantillon.

Pour mettre en relief la contamination par les éléments donnant par activation des radioisotopes de courtes périodes nous avons fondu des masses voisines d'étain à la température de 370° C durant 27 h dans le

verre et 40 h dans le graphite sous atmosphère d'argon. Les surfaces de contact métal-nacelle étaient égales à 11 cm^2.

Les mesures des activités de la nacelle et du métal (face tournée vers la nacelle) dans les conditions exposées ci-dessous sont données dans le tableau suivant :

Activité (imp/mn).	Verre.	Graphite.
Métal :		
Après lavage à l'eau	31	230
» décapage à l'acide sulfurique dilué et chaud.	0	39
» un second décapage à l'acide sulfurique dilué et chaud	-	30
Nacelle :		
Activité sur 10/100e de millimètres d'épaisseur	8.10^5	-
» totale	-	72 000

Une étude analogue a été menée dans le cas des éléments fournissant des radioisotopes de longues périodes en fondant de l'étain dans des conditions semblables durant 114 h.

Activité (imp/mn).	Verre.	Graphite.
Métal :		
Après lavage à l'eau	22	43
» décapage à l'acide sulfurique dilué et chaud.	11	7
» un second décapage à l'acide sulfurique dilué et chaud	0	5
Nacelle :		
Activité totale	670 000	4 700

Des détails expérimentaux plus complets seront exposés dans une autre publication ([1]).

Ces tableaux montrent que le verre « pyrex » ne contamine pas l'étain fondu ce qui nous a conduits à choisir ce matériau pour confectionner les nacelles servant à contenir l'étain durant sa purification par la méthode de la zone fondue.

Les barreaux traités avaient 76 cm de longueur et 1,8 cm^2 de section et ils étaient maintenus sous une atmosphère d'argon purifié, sous une pression de 66 cm Hg. La vitesse de déplacement du four était de 0,5 cm/h.

Nous avons effectué 10 passages sur un barreau d'étain « Pass » n° 1 de titre conventionnel 99,9875 % ainsi que sur un lingot d'étain « Vulcan » extra pur de titre conventionnel 99,998 + %.

Pour contrôler la pureté nous avons effectué des prélèvements le long des barreaux après traitement et mesuré le rapport de leurs résistivités à la température de l'hélium liquide et à la température ambiante. Pour cela, les prélèvements ont été amenés à la forme de fils de 2 mm de diamètre à l'aide d'un laminoir à gorges, dimension qui permet de négliger l'influence de la diffusion des électrons par la surface du métal ([2]).

Avant et après laminage chaque prélèvement était brillanté à l'aide du réactif de la composition en volumes suivante :

— 50 % d'acide nitrique de densité 1,33;

— 30 % d'acide acétique à 99,5 %;

— 20 % d'acide fluorhydrique de densité 1,14.

Les fils étaient ensuite recuits 12 h à 120° C. L'appareil de mesure utilisé était l'amplificateur galvanométrique de Mac Donald ([3]) auquel nous avons associé un porteur permettant d'effectuer la mesure de six fils à chaque immersion dans le cryostat. Les résultats des mesures de résistivité sont reportés sur les courbes des figures 1 et 2.

Les teneurs en diverses impuretés du métal « Pass » n° 1 et de l'étain « Vulcan » extra pur, exprimées en parties par million sont les suivantes :

	Pb.	Fe.	Sb.	Ni.	Cu.	As.	Bi.	S.
« Pass » n° 1	17	33	70	Traces	–	4	0,5	1
« Vulcan » (extra pur)	11	<1	5	1	1	–	–	–

La concentration 14 fois plus importante en antimoine de l'étain « Pass » par rapport à celle de l'étain « Vulcan » se traduit par un plus fort relèvement de la valeur de la résistivité en tête du barreau pour le premier métal que pour le second. L'antimoine est en effet une impureté plus soluble dans l'étain solide que dans l'étain liquide et ségrège par suite vers la tête du barreau.

Sur l'étain de zone fondue le plus pur obtenu, on a mesuré un rapport de résistivité $\rho_{4,2^\circ K}/\rho_{293^\circ K}$ égal à 32.10^{-6}, ce qui est de l'ordre de grandeur de celui de l'étain de zone fondue mesuré par Kunzler ([2]).

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) R. REICH et F. MONTARIOL, *Revue de Métallurgie* (sous presse).

(2) J. E. KUNZLER et C. A. RENTON, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1397.

(3) M. CARON, *Thèse*, Paris, 1955 (*Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 328).

(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Greffage-pontage de l'allylcellulose par les monomères vinyliques.* Note (*) de MM. Michel Lagache, Marcel Chateau et Jacques Pomey, présentée par M. Georges Champetier.

Les propriétés particulières de l'allylcellulose sont liées, soit à la double liaison, soit à la réactivité du groupe méthylène entre la fonction étheroxyde et la double liaison. En particulier ce dernier groupe peut être activé par la lumière ultraviolette et entraîne le greffage des monomères vinyliques.

La fibre textile de cellulose est abondante dans la nature, bon marché et remarquable par sa ténacité qui dépasse 40 kgf/mm², mais elle présente l'inconvénient de gonfler à l'eau et d'être putrescible. Nous avons pensé qu'il serait possible de l'améliorer en faisant subir un traitement de

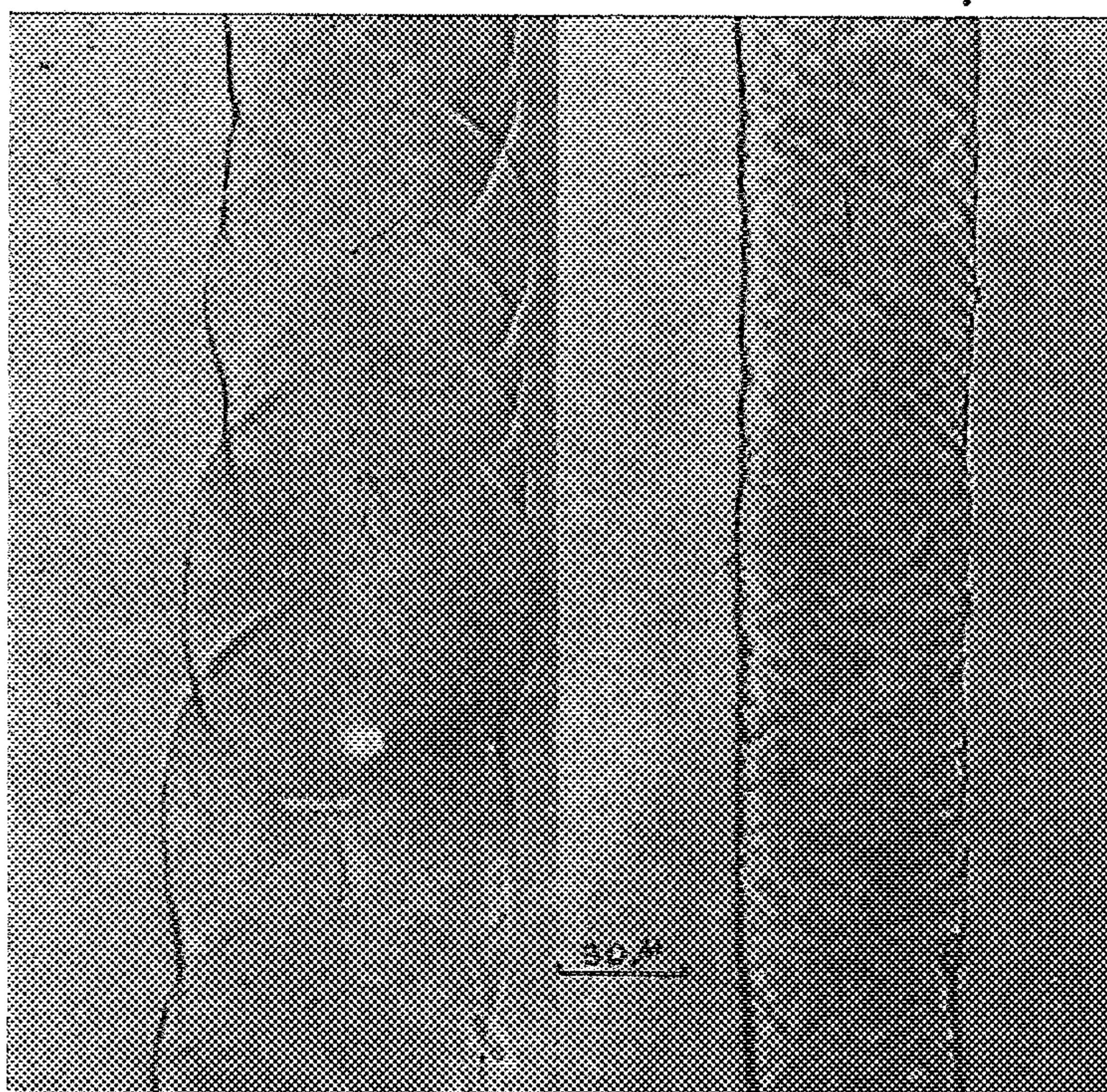


Fig. 1. — Allylcellulose gonflée par la cupriéthylène diamine normale.
0,47 allyle. 0,63 allyle.

greffage-pontage à la surface des fibres cristallisées ainsi que dans la masse des régions désordonnées moins denses et moins tenaces. Nous avons mis au point d'abord la fabrication de l'allylcellulose déjà décrite par quelques auteurs (1), (2) puis le greffage pontage de celle-ci.

La fibre de cellulose, dégraissée dans le mélange alcool-benzène est traitée à la soude, soit aqueuse, 15 %, soit hydroalcoolique, 10 %; après égouttage et pressage, l'alcalicellulose est soumise à l'allylation. Le mélange bromure d'allyle, 40 %, benzène, 60 % est employé en quantité juste

nécessaire à l'imprégnation et la réaction a lieu à l'abri de l'air et de la lumière vers 50° C. La dilution par le benzène donne une réaction plus lente que celle par le tétrachlorure de carbone, mais conduit à un produit moins altéré. Nous avons trouvé que le chlorure d'allyle peut également convenir à condition d'opérer en autoclave à 80° et en présence de 0,1 % de paratertiobutylcatéchol pour inhiber la polymérisation.

Ceci étant, nous avons étudié les propriétés de l'allylcellulose. Le taux d'allyle peut varier de 0 à 1 groupe allyle par motif celloglucane. Par spectrographie infrarouge l'allylcellulose montre bien la bande d'ab-

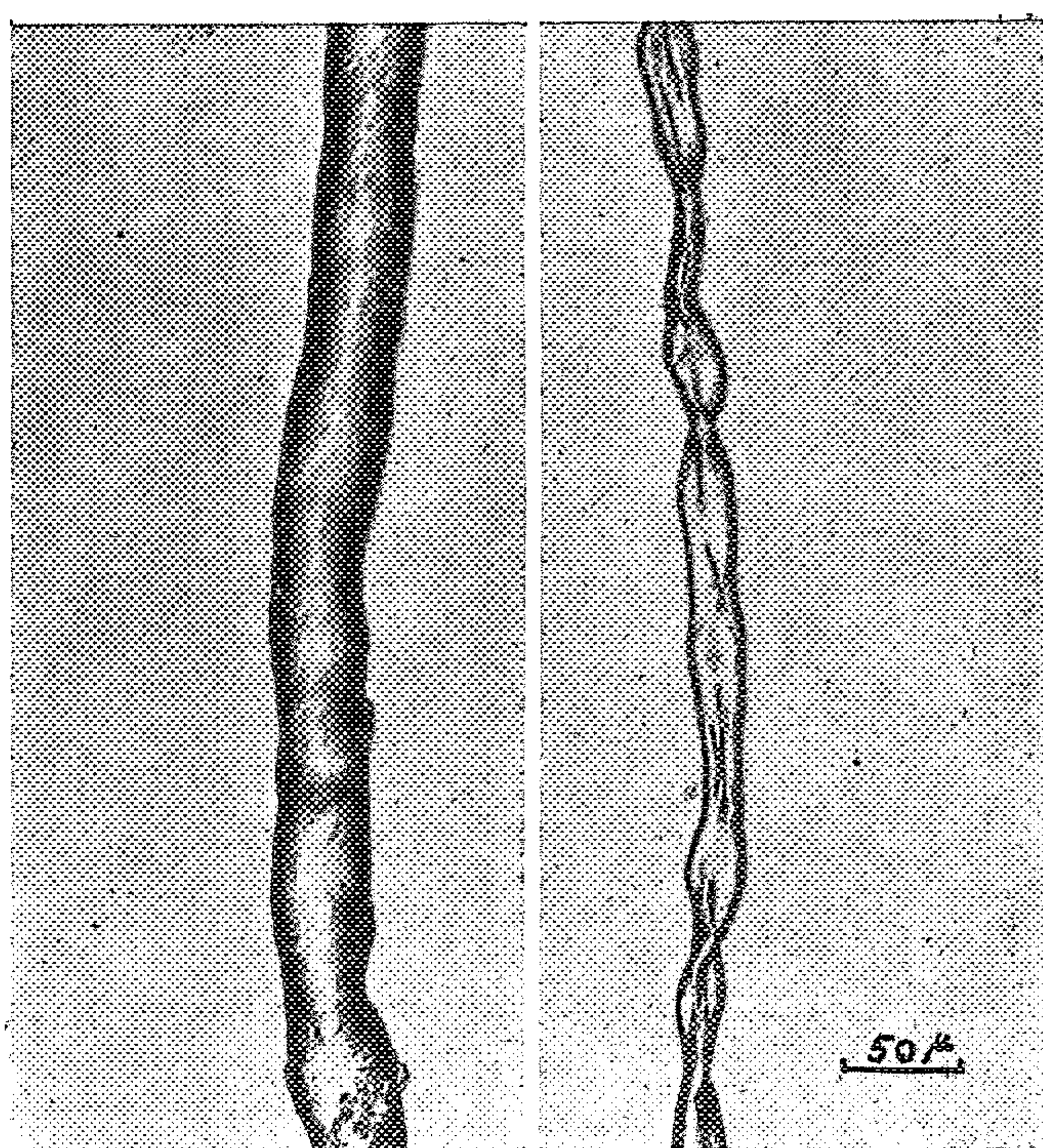


Fig. 2. — Allylcellulose à 0,86 allyle greffée par le styrène (taux de greffage moyen 110 %).
Fibre mûre (greffée). Fibre morte.

sorption à 10,88 μ caractéristique du groupe —$CH=CH_2$. Au microscope le réactif au chloroiodure de zinc la colore en verdâtre. La fraction soluble dans la cupriéthylène diamine en solution normale décroît quand le taux d'allyle croît et devient nulle pour un taux de l'ordre de 0,6; mais il y a toujours gonflement dans ce réactif et dans ce cas la micrographie (*fig.* 1) met nettement en évidence la structure hélicoïdale de la cellulose. Si le taux d'allyle est inférieur à 0,6, les caractéristiques mécaniques sont très voisines de celles de la même fibre cellulosique mercerisée.

La chaleur seule diminue le nombre des liaisons allyliques; il y a réticulation, de sorte que l'acétylation n'est plus possible. Le mercaptobenzothiazol est fixé à chaud sur la double liaison. L'ozone donne naissance

à des ozonides et à des hydroperoxydes. A la température ambiante l'oxygène donne des hydroperoxydes.

Lente dans l'obscurité, cette réaction d'oxydation est activée par la lumière visible même exempte d'ultraviolet. Les peroxydes agissent aussi pour donner une activité peroxyde.

En conclusion on retrouve des réactions dues soit à la double liaison, soit au méthylène allylique activé par le voisinage de la fonction étheroxyde. C'est pourquoi la préparation de l'allylcellulose doit se faire à l'abri de l'air et de la lumière.

Nous avons réussi le greffage sur l'allylcellulose préparée à partir de rayonne, de linters de coton, de coton d'Égypte et de jute. Sur la fibre allylée nous avons greffé le styrène, l'acrylonitrile, l'acétate de vinyle et le chlorure de vinylidène. Nos études systématiques ont porté sur coton et styrène.

Le greffage peut se faire par copolymérisation ou par transfert en présence de catalyseur peroxyde, en masse homogène ou en émulsion.

A la température ambiante, en l'absence d'oxygène, la lumière provoque le greffage du mélange d'allylcellulose et de styrène. Plus la longueur d'onde est faible, plus le rapport styrène greffé/polystyrène homopolymère est élevé, d'où l'avantage de la lumière ultraviolette 3 700 Å sur la lumière blanche. Ceci montre bien qu'il y a initiation photochimique par l'allylcellulose, comme indiqué plus haut. La benzoïne agit comme photosensibilisateur en accroissant aussi le rapport styrène greffé/homopolymère. Si l'on abaisse le rapport styrène/allylcellulose de 2 à 0,25, de telle sorte que les espaces entre les fibres restent vides et ne provoquent pas d'absorption de lumière, le rapport styrène greffé/homopolymère croît, ainsi que la vitesse de greffage. Un taux d'allyle de 0,2 suffit pour obtenir un greffage, mais les taux d'allyle élevés permettent une réaction plus rapide et conduisent à un rapport styrène greffé/homopolymère plus grand. Par contre, la peroxydation préalable de l'allylcellulose entrave le greffage.

A titre d'exemple, avec un coton linters ayant un taux d'allyle de 0,65; un rapport styrène/coton = 2; la radiation 3 700 Å; 0,5 % de benzoïne; on peut par greffage fixer en poids 27,5 de styrène pour 100 de cellulose et le rapport styrène greffé/homopolymère = 0,47. Le produit fortement greffé est moins sensible à l'eau et résiste à l'acide chlorhydrique dilué dans des conditions qui produiraient l'hydrolyse complète de la cellulose.

La micrographie (*fig.* 2) montre la structure d'une fibre allylée greffée, une fois que le monomère résiduel et l'homopolymère vinylique ont été éliminés par solvant; elle montre aussi que la réaction se produit sur fibre cellulosique mûre et non pas sur fibre morte.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) I. SAKURADA, *J. Soc. Chem. Japan*, 31, 1928, p. 156 B.

(2) Brevet anglais n° 342.689 de la C. I. B. A.

(*Laboratoire de Recherches de la Régie Nationale des Usines Renault.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Réaction de carbanions sur les halogénures de polyvinyle. Greffage et déhydrohalogénation.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Roth**, **Paul Rempp** et **Jacques Parrod**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'action de produits organométalliques sur les halogénures de polyvinyle conduit essentiellement à des réactions de substitutions. Si le caractère basique du carbanion est suffisamment marqué, il se produit une déhydrohalogénation partielle, conduisant à des séquences de doubles liaisons conjuguées.

L'action d'une base (B :) sur un halogénure aliphatique peut conduire, on le sait, à deux types de réactions ([1]) : substitution (A_N D_N) de l'halogène par la base ou déhydrohalogénation (D_E D_N). Cette dernière réaction se produit par exemple ([2]) quand on fait agir une base azotée forte (diéthylamine, pipéridine) sur le chlorure de polyvinyle (PVC). L'action sur le PVC des halogénures minéraux en milieu diméthylformamide relève vraisemblablement du même mécanisme ([3]).

Dans le cadre d'une étude du greffage carbanionique ([4]) nous avons été amenés à examiner les réactions que donnent les halogénures de polyvinyle avec les bases de Lewis que sont les carbanions des composés organométalliques. On peut retrouver ici les deux types de réactions citées. La réaction de substitution conduit au greffage sur la chaîne polyvinylique de la partie organique du réactif utilisé. La répartition des greffons sur la chaîne est probablement statistique. Par suite de l'activation allylique, la réaction de déhydrohalogénation conduit, elle, à des séquences de doubles liaisons conjuguées.

Nous avons fait réagir les dérivés ou complexes organométalliques sur le PVC en milieu tétrahydrofuranne (THF) dans un appareillage analogue à celui décrit précédemment ([5]). Le THF est un bon solvant du PVC et il favorise l'ionisation des dérivés organométalliques par solvatation des ions métalliques $M^{\oplus}$. Nous avons opéré en atmosphère inerte, soit à — 78° C, soit à température ordinaire. Les réactifs carbanioniques utilisés peuvent se classer en plusieurs catégories :

1° Composés organométalliques monofonctionnels du type R — M : Phénylisopropylpotassium, diphénylméthylpotassium, diphénylméthylsodium, fluorénylsodium et butyllithium.

2° Composés organométalliques bifonctionnels (M—R—M) : 1.1.4.4-tétraphényl 1.4-disodiobutane, produit de la réaction du sodium sur le 1.1-diphényléthylène en milieu THF; « tétramère vivant » qu'on obtient dans les mêmes conditions à partir de l'α-méthylstyrène ([6]).

3° Complexes organométalliques résultant de l'action d'un métal alcalin sur un hydrocarbure aromatique : naphtalène-potassium, naph-

talène-sodium, diphényle-sodium. Ce sont des ions-radicaux, agents de métallation très actifs ([7]) et bons initiateurs de polymérisation ([8]).

4° Polystyrènes « vivants » préparés par la méthode de Szwarc ([8]). L'initiateur peut être monofonctionnel ou bifonctionnel.

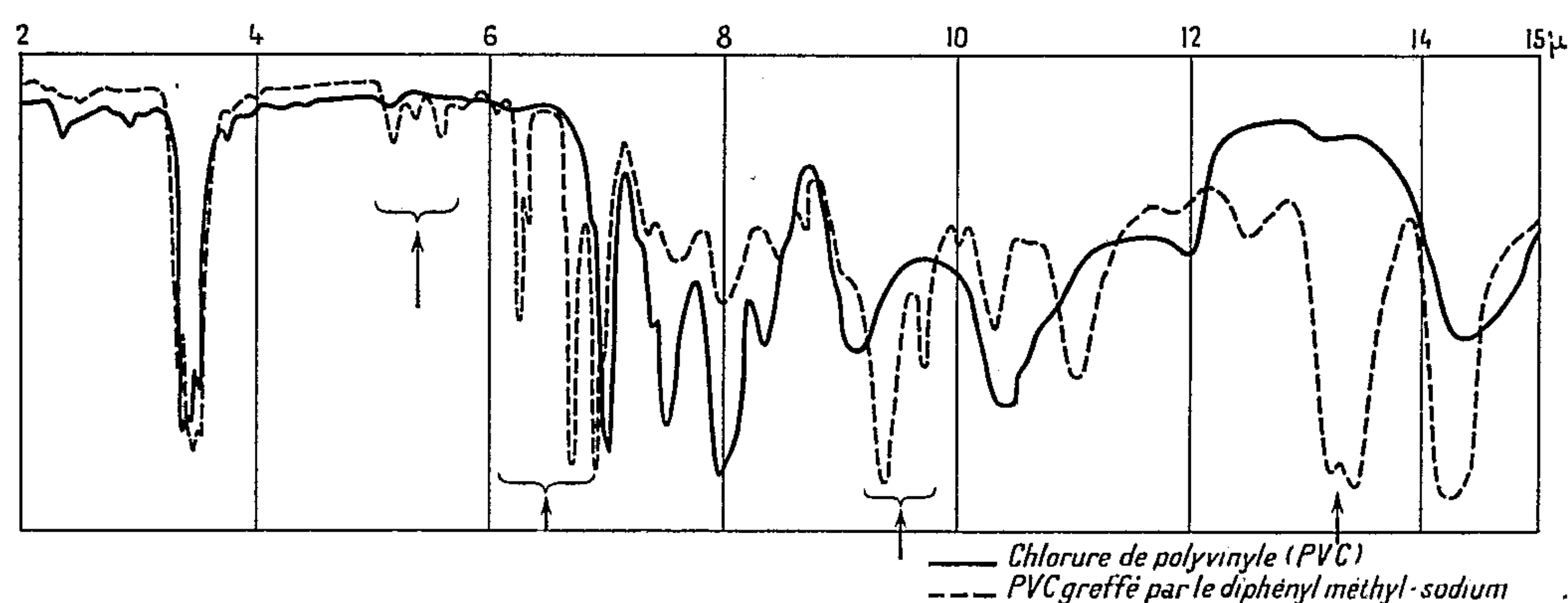


Fig. 1. — Spectres infrarouge.

Tous ces composés donnent dans le THF des solutions colorées. Les réactions attendues entraînent, avec la disparition des carbanions la décoloration de la solution. Si la réaction de substitution se produit seule, l'addition de quantités croissantes de carbanions n'entraîne pas de coloration permanente du milieu. S'il y a déhydrohalogénation on voit apparaître

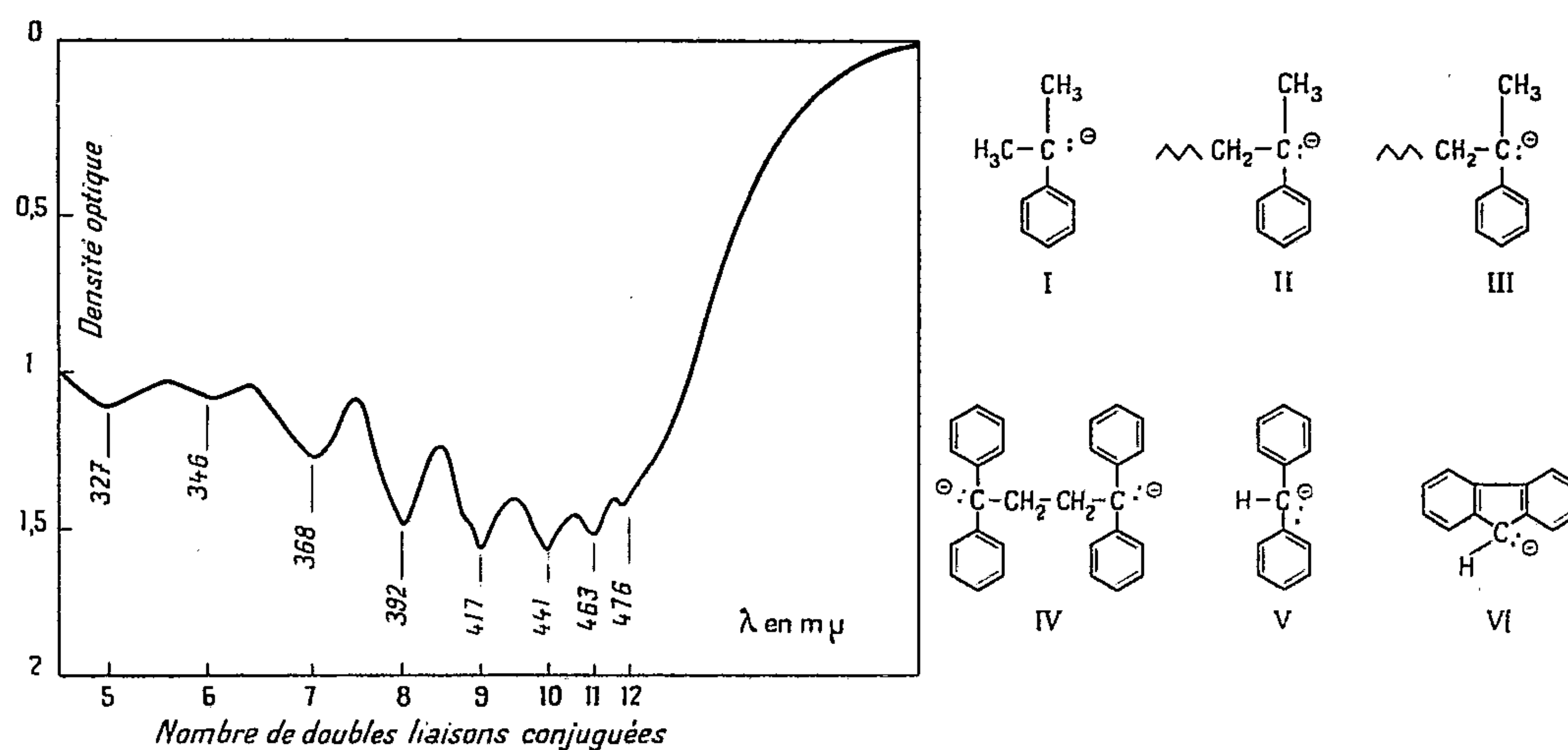


Fig. 2. — Spectre ultraviolet du PVC traité par du polystyrolène-monocarbanion.

à nouveau une coloration jaune, puis orangée, puis rouge due à l'accumulation progressive, dans la chaîne, de séquences de plus en plus longues de doubles liaisons conjuguées.

La réaction de substitution peut être mise en évidence par spectrographie infrarouge (*fig.* 1) et, dans le cas de greffons macromoléculaires, par diffusion de la lumière [*cf.* ([4])]. L'examen du spectre ultraviolet (*fig.* 2) renseigne sur l'importance des séquences de doubles liaisons conjuguées ([3]).

L'analyse élémentaire permet de calculer le pourcentage d'atomes de chlore qui ont été éliminés de la chaîne par l'une ou l'autre réaction. Quand on utilise un réactif carbanionique difonctionnel, le greffage bilatéral entraîne la réticulation de l'ensemble.

Les ions HO^- et CH_3O^- sont aussi capables de provoquer la déhydrochloruration du PVC en solution THF. Aussi avons-nous pris soin de travailler en milieu strictement anhydre.

L'importance relative des réactions de déhydrochloruration et de greffage est fonction de la basicité du carbanion. Celle-ci est conditionnée à la fois par le cation associé et par les substituants du carbone porteur du doublet libre :

a. Pour mettre en évidence le rôle du cation associé nous avons préparé deux polystyrènes-monocarbanion en « initiant » la polymérisation du styrène par le phénylisopropylpotassium et par le diphénylméthylsodium respectivement. Par action sur le PVC nous avons obtenu des polymères greffés dans les deux cas; mais lorsque le cation associé est le potassium le produit subit en même temps une déhydrochloruration partielle qui n'a pas lieu quand c'est le sodium qui est le cation.

b. L'effet des substituants du carbanion est plus marqué encore. Si l'on considère par exemple la série des carbanions phénylisopropyle (I), α-méthyle-styryle (II) et styryle (III), le taux de déhydrochloruration va de pair avec le nombre de substituants méthyle. Ceci nous paraît dû à l'effet inducteur positif (+ I) des groupes méthyle. En revanche dans le cas de carbanions porteurs de deux groupes phényle [cas du tétraphénylbutanedisodium (IV), du diphénylméthylsodium (V) et du fluorénylsodium (VI)], seule la réaction de substitution a pu être mise en évidence. Nous y voyons l'influence de l'effet — I des noyaux benzéniques qui stabilisent le carbanion et diminuent sa réactivité.

Il ne nous a pas été possible de trouver des carbanions dont les propriétés basiques soient suffisamment marquées pour que seule la réaction de déhydrochloruration ait lieu. A cet égard l'agent le plus actif s'est révélé être le phénylisopropylpotassium.

L'action sur le PVC des complexes organoalcalins est difficile à interpréter : il y a à la fois réticulation et déhydrochloruration.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) *Voir* par exemple J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Principes de synthèse organique*, Masson, Paris, p. 185 et 249.
(2) J. J. BOHRER, *Trans. N. Y. Acad. Sc.*, 20, 1958, p. 367.
(3) CH. SADRON, J. PARROD et J. P. ROTH, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2206.
(4) P. REMPP, V. I. VOLKOV, J. PARROD et CH. SADRON, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1960, p. 919.
(5) P. REMPP et M. H. LOUCHEUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1497.
(6) *Voir* par exemple D. H. RICHARDS et M. SZWARC, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 1644.
(7) M. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 354.
(8) M. SZWARC, *Makromolekulare Chemie*, 35, 1960, p. 132.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la cinétique de la réaction d'oxydation lente du benzène en phase vapeur.* Note de MM. **Jean Drillat** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

La mesure de la teneur des gaz brûlés en oxyde de carbone permet de déterminer l'ordre de la réaction d'initiation ainsi que la vitesse maximale de la réaction globale en fonction des concentrations.

Les déterminations expérimentales ont été faites à l'aide de la méthode dynamique, le mélange gazeux traversant le réacteur sous un débit constant et circulant ensuite dans un analyseur de gaz à rayonnement infrarouge qui permet de déterminer la teneur des gaz brûlés en oxyde de carbone et gaz carbonique. Les mesures sont rapportées non pas aux débits, mais

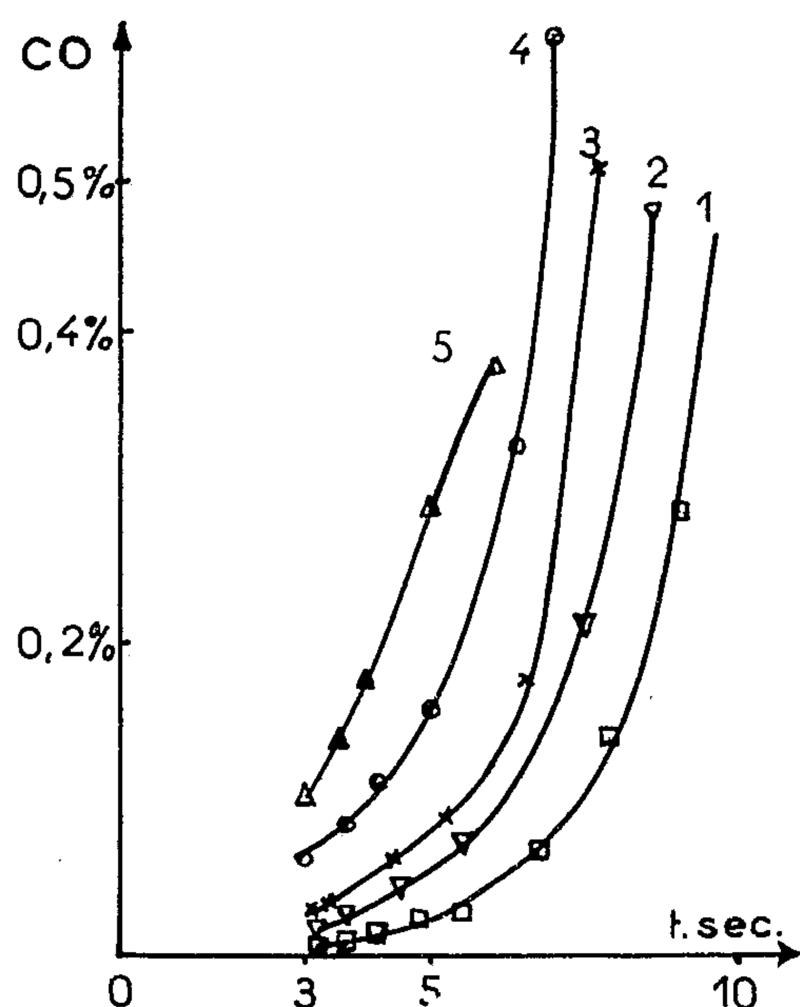


Fig. 1.

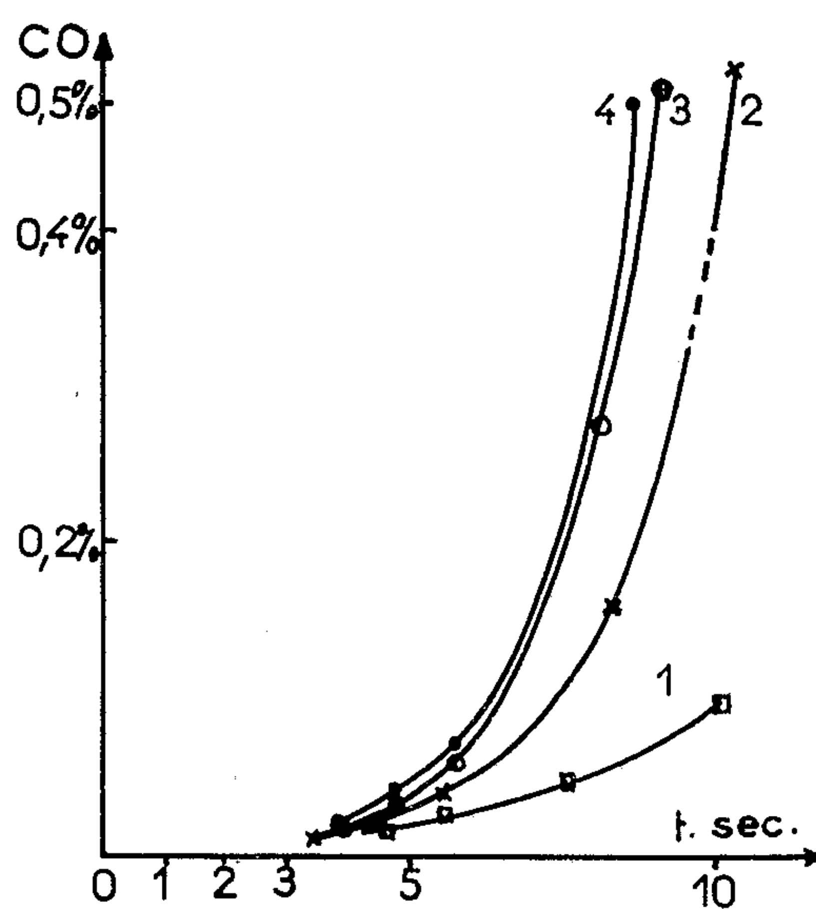


Fig. 2.

aux temps de contact. En toute rigueur il faudrait tenir compte de la variation de volume due à l'évolution chimique du système, mais pour les mélanges étudiés et dans les cas les plus défavorables, cette augmentation de volume est très faible et nous l'avons considérée comme négligeable.

1. *Vitesse initiale de la formation de l'oxyde de carbone.* — Les premières traces d'oxyde de carbone formé ont été dosées à 625° C pour de faibles temps de contact. On constate qu'on peut déceler de petites quantités d'oxyde de carbone alors qu'il ne se forme pratiquement pas de gaz carbonique, ce qui est en accord avec la théorie des flammes à longs retards [1]. Les résultats expérimentaux sont représentés, d'une part, par la figure 1

(influence du benzène pour une pression partielle d'oxygène $p_{O_2} = 114$ mmHg et des pressions partielles de benzène : 1° 15 mm; 2° 30 mm; 3° 50 mm; 4° 100 mm; 5° 175 mm), d'autre part, par la figure 2 (influence de l'oxygène pour une pression partielle de benzène $p_{C_6H_6} = 30$ mm Hg et des pressions partielles d'oxygène : 1° 20 mm; 2° 97 mm; 3° 114 mm; 4° 222 mm).

Pour des temps de contact inférieurs à 7 s les courbes précédentes peuvent être représentées par l'expression

$$[CO] = (p_{C_6H_6})^1 (p_{O_2})^0 e^{Kt}. \qquad (1)$$

On obtient une meilleure approximation pour les temps de contact inférieurs à 5 s avec l'expression

$$[CO] = (p_{C_6H_6})^1 (p_{O_2})^0 t^2. \qquad (2)$$

Ces expressions peuvent s'interpréter à l'aide de la relation donnant la valeur de la vitesse d'une réaction en chaînes ([2]) :

$$W_{CO} = \frac{u_0}{\varphi}(e^{\varphi t} - 1),$$

où u_0 est la vitesse initiale de formation des centres actifs et φ le facteur de ramification de la réaction à l'instant t. L'intégration de cette relation pour $\varphi =$ Cte (condition qui est satisfaite au début de la réaction), fournit une expression dont le développement en série conduit à

$$[CO] = \int_0^t W_{CO}\, dt = u_0 t^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{\varphi t}{6} + \ldots + \frac{\varphi^{n-2} t^{n-2}}{n!} \right).$$

En comparant avec la relation expérimentale (2) on constate que le terme en t^2 se retrouve dans les deux expressions. De plus il est possible de prolonger la loi expérimentale pour des temps supérieurs à 5 s en introduisant un terme en t^3. Mais il faut alors tenir compte de φ qui n'a pas conservé sa valeur initiale. C'est ce que nous avons fait en adoptant une valeur K, déterminée graphiquement, comme constante multiplicative du terme en t^3. Cette constante est bien compatible avec la valeur moyenne de φ à la température considérée. Il semble donc que les deux développements soient analogues. En identifiant on obtient finalement

$$u_0 \simeq p_{C_6H_6}.$$

Autrement dit, dans les conditions expérimentales où nous avons opéré, la vitesse d'initiation ne dépend que de la quantité de benzène présente au début de la réaction.

2. *Vitesse maximale de la réaction.* — En tenant compte de la consommation des réactifs, qui influe sur le facteur de vitesse et le facteur de ramification, Ben-Aïm ([3]) a montré que la vitesse maximale de la réaction était de la forme

$$W_M = \text{Cte}.p_0^{n+1},$$

où p_0 désigne la pression initiale et n l'ordre de la réaction. Or en mesurant les périodes d'induction de la réaction, nous avons obtenu un ordre partiel

par rapport au benzène égal à 1. En appliquant alors la relation précédente aux pressions partielles du benzène on arrive à l'expression suivante :

$$W_M = Cte(p_{C_6H_6})^2.$$

Nous avons alors calculé la vitesse maximale de la réaction à l'aide de cette expression et l'avons déterminée expérimentalement pour différentes concentrations en benzène. La constante figurant dans l'expression ci-dessus a été obtenue par identification des valeurs de W_M calculées et mesurées pour $p_{C_6H_6} = 400$ mm. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau ci-dessous où les vitesses sont exprimées en unités arbitraires.

$p_{C_6H_6}$ (mm).	$(p_{C_6H_6})^2$.	W_M calc.	W_M exp.
500	25.10^4	16,5	20 ± 5
400	16 »	11,1	$21,1 \pm 1$
300	9 »	6,2	$5,9 \pm 0,5$
200	4 »	2,8	$3,3 \pm 0,5$
150	2,25 »	1,6	$2,1 \pm 0,3$
100	1 »	1,2	$1,5 \pm 0,1$

On constate que l'accord est satisfaisant, compte tenu de la précision des déterminations graphiques.

(1) H. JAMES, *Thèses*, Paris, 1955, et *Rev. Inst. franç. Pétr.*, 12, 1957, p. 1211 et 13, 1958, p. 1.
(2) R. BEN-AÏM et M. LUCQUIN, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 469.
(3) R. BEN-AÏM, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale).

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la thermolyse du trithiocarbonate de sodium* CS_3Na_2. Note de MM. **Maurice Maurin** et **Pierre Silber**, présentée par M. Louis Hackspill.

Chauffé entre 125 et 135° C, le trithiocarbonate CS_3Na_2 subit une transformation allotropique. La nouvelle variété cristalline, qui est jaune brunâtre, se maintient à la température ordinaire. Au-dessus de 140° C, CS_3Na_2 se décompose sous vide. Dans des conditions expérimentales convenables, cette thermolyse donne du sulfure de sodium SNa_2 anhydre et pur.

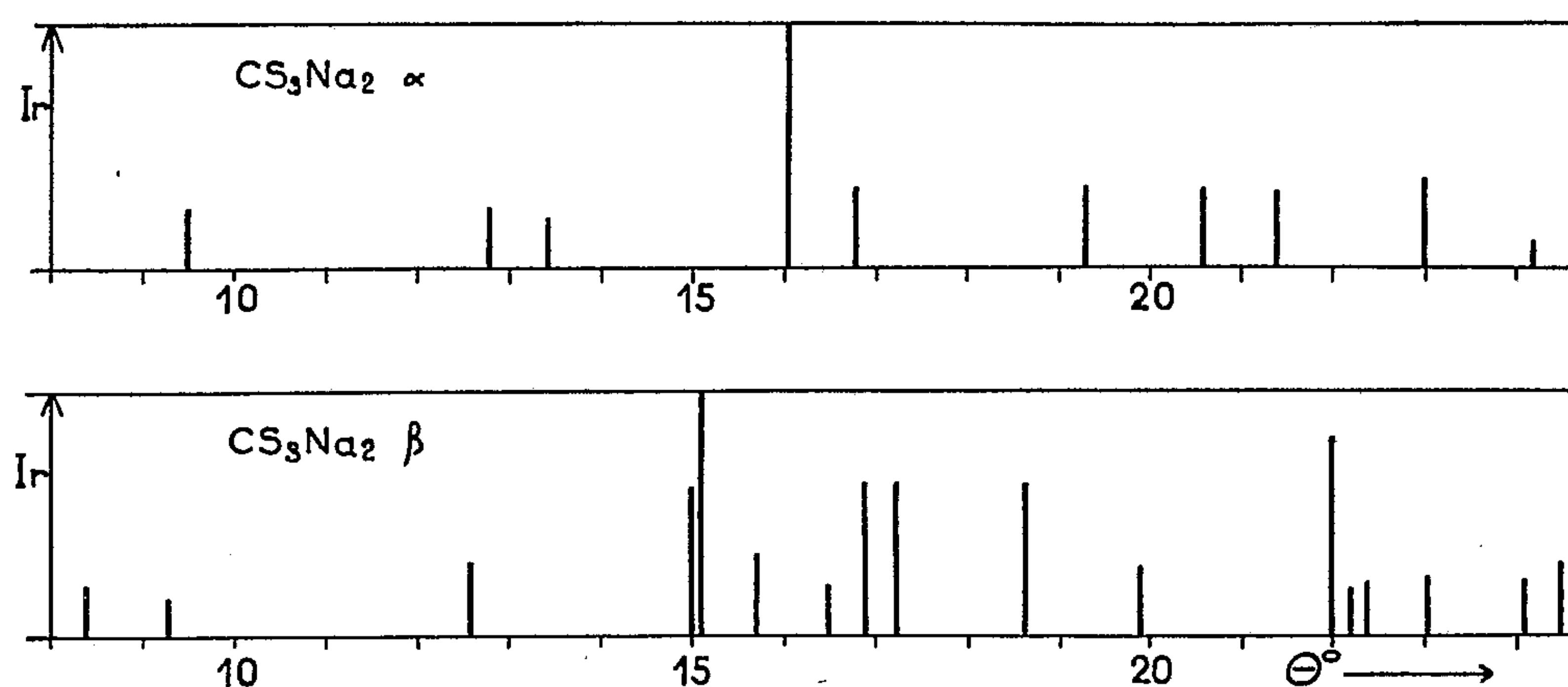
Il est généralement admis que le trithiocarbonate de sodium se décompose sous l'action de la chaleur en donnant du sulfure de carbone et du sulfure de sodium : $CS_3Na_2 \rightarrow CS_2 + SNa_2$. A notre connaissance, cette réaction n'a fait l'objet d'aucune étude sérieuse. Il semble qu'on se soit contenté jusqu'à présent de mettre en évidence qualitativement la présence de sulfure dans les produits de décomposition thermique d'un trithiocarbonate de sodium de composition mal connue ([1]). Nous avons donc procédé à une étude de la thermolyse de ce sel. La matière première est le trithiocarbonate de sodium anhydre que nous avons isolé précédemment ([2]). Thermogravimétrie sous vide, par paliers ou à petit gradient de température, et tensiométrie sont efficaces pour l'étude de cette thermolyse. Les résultats sont contrôlés par analyse chimique et par examen aux rayons X des solides. Voici nos conclusions :

1° Sous vide, la décomposition du trithiocarbonate de sodium nécessite une température supérieure à 140° C. Mesures de tension et analyse chimique montrent d'ailleurs que la décomposition est commencée à 140° C. Mais après 10 jours à cette température, la perte de poids d'un échantillon était de 5 ‰ seulement. Nous négligeons donc ce début de décomposition et nous prenons 140° C comme repère pour distinguer le comportement du trithiocarbonate dans deux domaines : de l'ambiante à 140° C d'une part, au-dessus de 140° C d'autre part.

2° L'espèce chimique CS_3Na_2 se conserve jusque vers 140° C, mais un phénomène nouveau intervient : ce sel subit une transformation allotropique. L'existence de deux variétés cristallines est révélée par des diagrammes de poudres établis au diffractomètre à compteur avec le rayonnement monochromatique K_α du cuivre. La figure ci-dessous rassemble les angles de Bragg (θ) et les intensités relatives (I_r) des raies principales données par un échantillon de chaque variété. On remarque que la position des raies permet une identification nette. La variété que nous désignons par α, et qui est rose, est celle qui s'obtient par dissociation des hydrates du trithiocarbonate ([2]). La variété nouvelle, β, est jaune brunâtre. Elle se forme lors d'un recuit de la variété α ainsi qu'il

est indiqué plus loin. La couleur de chacune de ces deux variétés peut changer, en particulier avec le traitement thermique subi par les échantillons. La couleur de la forme α va de l'orange au rose, celle de la forme β du jaune au brun, sans qu'intervienne un changement de composition décelable par l'analyse chimique.

Notons que les deux variétés de trithiocarbonate sont déliquescentes. Les échantillons soumis aux rayons X sont préparés dans une « boîte à gants ». Le sel est tassé sans liant dans un cadre en verre puis scellé aussitôt sous polyéthylène, ce qui rend difficile le contrôle de la finesse des cristaux et permet des orientations préférentielles dans la poudre. On s'explique par là les variations d'intensité relative, importantes surtout pour les



raies de diffraction secondaires, qu'on constate d'un échantillon à l'autre de la même forme cristalline.

3° La transformation α → β est paresseuse. Comme l'analyse thermique différentielle n'a pas permis de fixer une température de transition, nous avons soumis une série d'échantillons de la forme α à des recuits sous vide, en échelonnant les températures jusqu'à 140° C. Après quoi, nous avons procédé dans chaque cas à une analyse cristallographique qualitative. Il s'est avéré que la forme α se maintient à 105° C. Après 48 h à 120° C, les raies les plus intenses de la forme β peuvent apparaître à côté de celles de la forme α. Cette dernière domine encore après 4 jours à 125° C. La phase β devient prépondérante après 6 jours à 135° C. La transformation complète nécessite plusieurs jours de chauffe à 135° C. Une température plus élevée serait plus favorable, mais alors le trithiocarbonate se décompose.

Une fois obtenue, la variété β se maintient à la température ordinaire. Jusqu'ici, le retour à la forme α n'a pu être réalisé que par voie indirecte : hydratation par la vapeur d'eau, puis dissociation de l'hydrate formé. Il se trouve qu'en hygrostat et en présence d'iodure de sodium bihydraté, le trithiocarbonate β donne le même hydrate jaune CS_3Na_2, $2H_2O$ que le

trithiocarbonate α. Mais la dissociation de cet hydrate nous a toujours fourni $CS_3Na_2\alpha$. L'existence d'un cycle de transformations, dans le sens



$$CS_3Na_2\alpha \rightarrow CS_3Na_2\beta \rightarrow CS_3Na_2, 2H_2O \rightarrow CS_3Na_2\alpha,$$

confirme l'allotropie, mais ne permet pas de se prononcer sur la stabilité respective des deux formes α et β. Des essais sont en cours pour préciser le type de la transformation allotropique du trithiocarbonate de sodium.

4° Au-dessus de 140° C, le trithiocarbonate de sodium se décompose sous vide. Si l'on admet la réaction $CS_3Na_2 \rightarrow CS_2 + SNa_2$, on doit pouvoir mesurer des tensions de dissociation. De fait, nous avons mesuré des tensions qui s'élèvent de quelques millimètres à 20 cm de mercure entre 140 et 220° C. Mais ces tensions ne sont pas reproductibles d'une expérience à l'autre, et, pour une température donnée, elles diffèrent suivant qu'on opère par températures croissantes ou bien par températures décroissantes. Des réactions parasites se produisent entre le trithiocarbonate et ses produits de décomposition, laissant finalement un résidu solide qui renferme du sulfure, mais dont la composition globale varie avec les conditions expérimentales.

L'obtention d'un sulfure de sodium de degré de pureté élevé est impossible en atmosphère de sulfure de carbone. Elle devient toutefois possible si l'on soutire le sulfure de carbone au fur et à mesure de sa formation tout au long de la pyrolyse du trithiocarbonate, en entretenant un bon vide à l'aide d'une pompe à débit élevé. Une précaution supplémentaire s'impose : la température ne doit dépasser 250° C qu'une fois la décomposition du trithiocarbonate presque terminée, sinon ce dernier fond en donnant avec le sulfure de sodium une masse noirâtre très agressive. Si la fusion a été évitée, l'opération se termine à 350° C. Le sulfure de sodium obtenu alors est blanc pulvérulent et bien cristallisé. Son titre est comparable à celui d'un sulfure préparé dans l'ammoniac liquide par la méthode de Klemm (3). La pyrolyse du trithiocarbonate de sodium sous vide entretenu nous apparaît comme une méthode de choix pour préparer du sulfure neutre de sodium anhydre et pur.

(1) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, VI, 1934, p. 681.
(2) P. SILBER et M. MAURIN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 602.
(3) KLEMM, SODOMANN et LANGMESSER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 241, 1939, p. 281.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences, 8, *rue de l'École Normale, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réactivité de l'acide benzalpyruvique vis-à-vis du malonate d'éthyle et du cyanacétate d'éthyle.* Note (*) de M. **Louis Jung**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide benzalpyruvique se condense équimoléculairement avec le malonate d'éthyle en milieu alcalin selon une réaction de Michaël pour donner l'acide α-céto γ-phényl δ-carboxyle adipique, qui par décarboxylation conduit à l'acide α-céto γ-phényladipique; le cyanacétate d'éthyle réagit de la même manière pour donner l'acide α-céto γ-phényl δ-cyanoadipique transformable en amide qui se cyclise en dérivé pipéridinique.

Dans le but de généraliser l'étude que nous avons entreprise concernant la réactivité de l'acide benzalpyruvique avec des corps à H mobile (cétones, cyanure de benzyle) [1], [2], nous nous sommes proposé d'examiner le comportement du même acide α-céto β-éthylénique vis-à-vis du malonate d'éthyle et du cyanacétate d'éthyle.

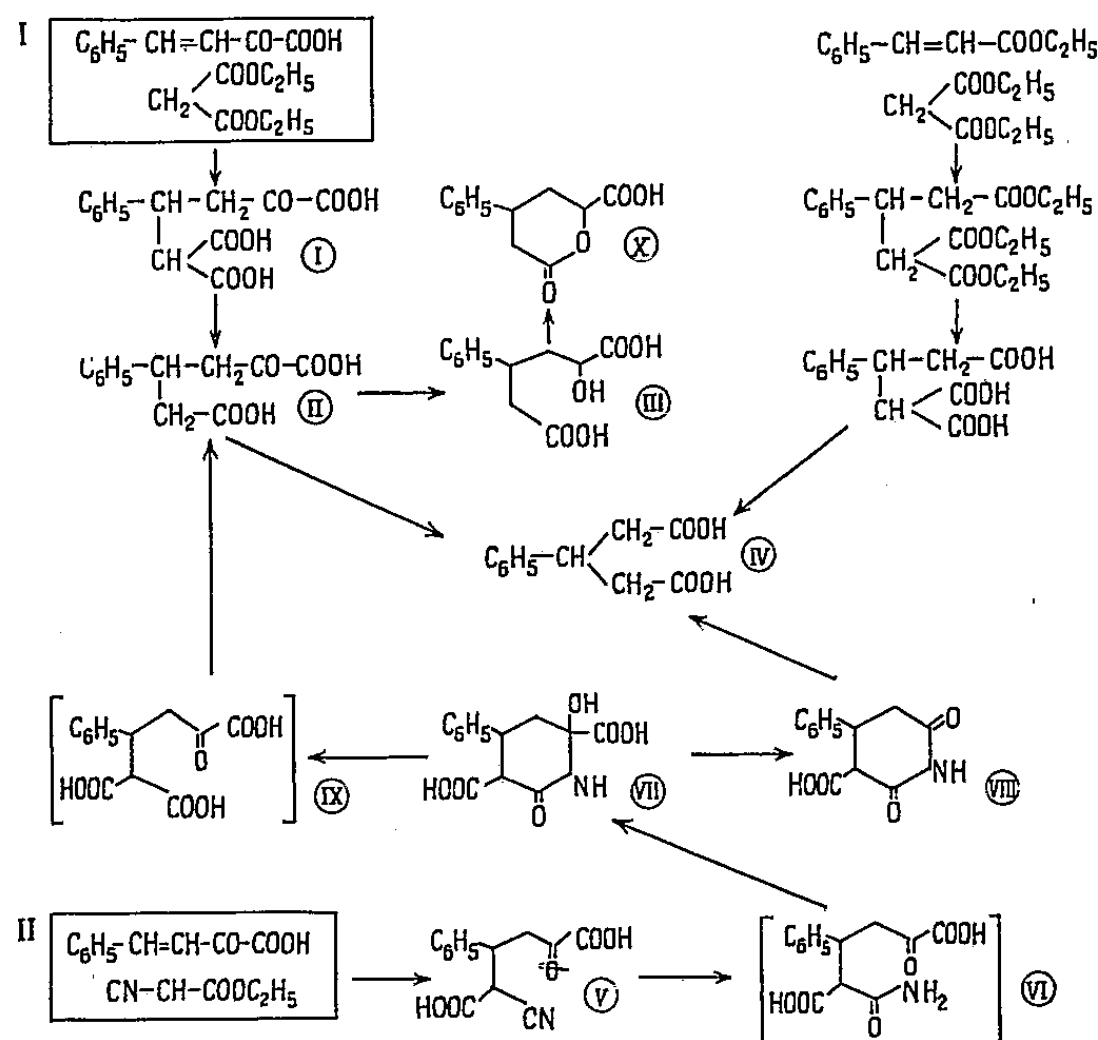
1. Le benzalpyruvate de potassium se condense équimoléculairement avec le malonate d'éthyle en milieu hydraolcoolique à + 2° (concentration optimale en soude libre 4 %) pour donner par une réaction de Michaël l'acide α-céto γ-phényl δ-carboxyle adipique (I). Le mélange réactionnel est abandonné 15 jours dans une armoire frigorifique, au bout de ce temps on acidifie le milieu par de l'acide chlorydrique dilué et l'on effectue une extraction par l'éther : la phase éthérée séparée est agitée avec une solution de sulfite neutre de sodium à 10 % : au contact de l'acidité organique il se forme du sulfite acide de sodium qui se fixe sur la fonction cétonique de l'acide α-cétonique résultant de la condensation. La solution aqueuse décantée est traitée par l'acide chlorhydrique dilué et portée à ébullition, ce qui provoque l'hydrolyse de la combinaison bisulfitique et l'apparition d'un trouble huileux dû à la libération de l'acide α-cétonique (I) issu de la condensation et qu'on isole dans l'éther. On obtient un corps huileux $n_D^{23,5}$ 1,5035. Rdt 65 à 70 %. La détermination du poids moléculaire de ce dernier corps par acidimétrie donne des nombres compris entre 282-284, théorie pour l'acide (I) $C_{13}H_{12}O_7$: 280. Analyse : $C_{13}H_{12}O_7$, calculé %, C, 55,7; H 4,29; trouvé %, C, 55,5; H, 4,50. En solution alcoolique ce composé donne avec le chlorure ferrique une coloration verdâtre devenant bleu mauve intense par addition d'un peu d'eau. Ces faits interviennent en faveur de la structure (I) de l'acide α-céto γ-phényl δ-carboxyle adipique.

Il est à remarquer que la réaction de Michaël précédente est très rapide; on constate déjà au bout d'une dizaine de secondes la formation de l'acide (I), décelé par la coloration avec le chlorure ferrique.

L'acide (I) soumis à l'action de l'acide chlorhydrique concentré à chaud durant 1 h à reflux subit une décarboxylation conduisant à l'acide α-céto γ-phényladipique (II), purifié dans un mélange d'oxyde d'isopropyle et de

benzène et donnant en milieu hydroalcoolique une forte coloration bleu mauve avec le chlorure ferrique, F 136°; poids moléculaire par acidimétrie : 236, théorie pour $C_{12}H_{12}O_5$: 236. Analyse : $C_{12}H_{12}O_5$, calculé %, C 61,1; H 5,09; trouvé %, C 61,1 %; H 5,18 %.

Le triacide (I) et le diacide (II) par action du perhydrol en milieu sodique nous ont donné l'acide β-phénylglutarique (IV), F 140°, décrit dans la littérature ([3]); poids moléculaire par acidimétrie : 207 à 209, théorie : 208. Nous avons comparé le composé (IV) à l'acide β-phénylglutarique préparé à partir du cinnamate d'éthyle et du malonate d'éthyle ([3]). Les spectres infrarouges de ces deux acides correspondent bien à l'acide β-phénylglutarique et sont strictement identiques entre eux.



L'acide α-céto ν-phényladipique traité par le borohydrure de potassium en milieu bicarbonaté donne au bout de quelques heures un acide α-hydroxy γ-phényladipique (III), purifié dans un mélange d'acétate d'éthyle et de benzène. Le composé (III) se présente sous forme d'aiguilles incolores, F 148°; poids moléculaire par acidimétrie : 237, théorie pour $C_{12}H_{14}O_5$: 238. Sous l'action de l'anhydride acétique, l'acide α-hydroxy γ-phényladipique donne naissance à la δ-lactone monoacide (X) que nous n'avons pas pu obtenir à l'état cristallin. Le poids moléculaire déterminé par dosage acidimétrique direct donne : 228 et par retour : 221, théorie pour $C_{12}H_{12}O_4$: 220.

2. Nous avons constaté que le cyanacétate d'éthyle se condensait également avec le benzalpyruvate de potassium dans des conditions semblables à celles indiquées pour le malonate d'éthyle; la réaction de Michaël est aussi rapide que dans le cas précédent et au bout de quelques minutes de contact on décèle la formation d'acide α-céto γ-phényl δ-cyanoadipique (V)

par la réaction colorée mauve donnée avec le chlorure ferrique; cependant on constate une transformation progressive de cet acide α-cétonique en suivant l'intensité de coloration donnée avec le chlorure ferrique; au bout de 30 mn cette réaction colorée est négative.

Nous avons laissé le milieu réactionnel à + 2° durant 9 jours, au bout desquels nous avons acidifié par l'acide chlorhydrique dilué et épuisé par l'éther. La solution éthérée est agitée vigoureusement avec une solution d'acétate de plomb ce qui provoque une prise en masse; après filtration le produit isolé est un sel acide de plomb du diacide (VII) provenant de la transformation de l'acide α-céto γ-phényl δ-cyanoadipique (V) en amide (VI) cyclisé en diacide alcool pipéridinique (VII). Rendement en sel acide de plomb 85 à 87 %. La recherche de l'azote est positive. Analyse : dosage du plomb théorie % : 27,17, trouvé % : 27,3. Par décomposition avec une solution de CO_3Na_2 à 10 %, on obtient le diacide sous forme d'une poudre amorphe jaune. $F_{déc}$ 188°. Le poids moléculaire par acidimétrie donne des résultats compris entre 279 à 281, théorie pour le diacide (VII) $C_{13}H_{13}O_6N$: 279. Le chlorure ferrique ne donne aucune coloration avec ce composé.

Le sel acide de plomb (VII) traité par l'acide chlorhydrique concentré à ébullition durant trois heures sous réfrigérant à reflux conduit à l'acide α-céto γ-phényladipique (II) présentant les mêmes propriétés et les mêmes constantes que l'acide (II) provenant de l'acide α-céto γ-phényl δ-carboxyle adipique (I). A partir de l'acide α-céto γ-phényladipique nous avons pu obtenir comme précédemment l'acide α-hydroxy γ-phényladipique (III) et ensuite dans les mêmes conditions la lactone (X). L'action du perhydrol sur l'acide (II) conduit aussi à l'acide β-phénylglutarique (IV).

Par action du tétraacétate de plomb en milieu acétique, le sel acide de plomb (VII) donne un sel de plomb de l'imide acide (VIII) (dicéto-2-6 phényl-4 carboxyle-3 pipéridine) sous forme d'une poudre blanche. La recherche de l'azote est positive. Analyse : dosage du plomb : théorie % 30,8; trouvé % : 30,15. Par décomposition avec une solution de CO_3Na_2 à 10 % on obtient une poudre amorphe blanche; $F_{déc}$ 178°; poids moléculaire déterminé par acidimétrie : 231,5, trouvé pour $C_{12}H_{11}O_4N$: 233. Le sel de plomb de l'imide acide (VIII) traité à chaud en milieu acéto chlorhydrique conduit également à l'acide β-phénylglutarique (IV).

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) L. JUNG et P. CORDIER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 711.
(2) P. CORDIER et L. JUNG, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3849.
(3) MICHAËL, *J. prakt. Chem.* (2), 35, 1887, p. 352.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie de Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'activité optique du chlorure de bornyle lévogyre.* Note (*) de M. **Marcel de Botton**, présentée par M. Marcel Delépine.

La chlorhydratation d'un nopinène soigneusement débarrassé d'α-pinène donne, après cristallisation et sublimation, un chlorure de bornyle F 139-140°, $[\alpha]_{578}$ — 41°,3, de pouvoir rotatoire supérieur à ceux décrits jusqu'ici.

Alors que l'essence de pin d'Alep est constituée par de l'α-pinène dextrogyre considéré comme optiquement pur, l'essence de pin maritime (essence de Bordeaux) est formée essentiellement d'α-pinène lévogyre, légèrement racémisé, le reste étant du β-pinène lévogyre non racémisé ([1]). Le β-pinène (nopinène), contrairement à l'α-pinène, présente toujours les mêmes constantes, quelle que soit l'essence dans laquelle on le rencontre ([2]); on ne le trouve qu'exceptionnellement sous la forme dextrogyre ([3]).

G. Dupont ([4]), confirmant les travaux de Darmois ([2]), indique que l'essence de térébenthine de Bordeaux contient dans ses fractions de têtes et de cœur 62 % d'α-pinène et 38 % de β-pinène.

On sait que la fixation de HCl sec sur le pinène donne du chlorure de bornyle ou « chlorhydrate de pinène », la réaction s'accompagnant d'une transposition, et les α- et β-pinènes donnant un chlorhydrate de même structure ([1]), ([5]). Celui-ci est dextrogyre lorsqu'il provient de l'essence d'Alep, il est lévogyre si l'on est parti de l'essence de Bordeaux; mais, dans ce cas, on obtient un chlorure de bornyle qui a un pouvoir rotatoire un peu plus faible en valeur absolue, par suite de la racémisation partielle de l'α-pinène. Par exemple, nous obtenons en moyenne, après deux cristallisations dans l'éthanol, $[\alpha]_{578}$ — 32°,5 au lieu de + 34°,5 pour le chlorure de bornyle dextrogyre.

Nous avons essayé d'estimer le degré de racémisation du chlorure de bornyle lévogyre, en préparant le *chlorhydrate de nopinène*. En effet, les résultats de G. Vavon montrent qu'avec un pourcentage de nopinène croissant dans l'essence de Bordeaux, le pouvoir rotatoire du chlorhydrate correspondant s'élève en valeur absolue ([5]).

Pour obtenir un β-pinène pur, nous avons utilisé la même technique opératoire et la même colonne de distillation que G. Dupont ([4]).

A partir d'une essence de Bordeaux, analogue à celles de nos précédentes expériences, de rotation (sous 10 cm) $(\alpha)_{578}$ — 33°,9, soit $[\alpha]_{578}$ — 39°,3, et de dispersion D_{578}^{436} 1,806, en opérant sur 9 l de produit dont les 9/10e environ ont été distillés, nous avons obtenu, après deux distillations, 1 l (11 %) de nopinène pur, soit près de 13 % du volume de l'essence distillé ([10]).

Tous ces résultats sont très comparables à ceux précédemment indiqués par Dupont.

Le *nopinène* recueilli présentait les constantes : $Éb_{13}$ 52°-52°,5; d_4^{19} 0,868(3); n_{15}^{D} 1,4795; $[\alpha]_{578}$ — 21°,42.

Les rotations (sous 10 cm) pour les diverses longueurs d'ondes ont été : $(\alpha)_{589}$ — 18°,25, $(\alpha)_{578}$ — 18°,6, $(\alpha)_{546}$ — 19°,6, $(\alpha)_{402}$ — 20°,9 [11], $(\alpha)_{436}$ — 18°,8 ± 0,1, $(\alpha)_{405}$ — 13°,9 ± 0,7, et les dispersions rotatoires : D_{589}^{578} 1,019, D_{578}^{546} 1,056, D_{578}^{402} 1,122, D_{578}^{436} 1,01 ± 0,003, D_{578}^{405} 0,74 ± 0,005 [12].

On note que les valeurs optiques données dans la littérature sont un peu plus élevées qu'ici, en valeur absolue, probablement à cause d'une disparition moins complète de l'α-pinène.

Nous avons vérifié par le spectre Raman et par chromatographie en phase gazeuse, à 130°, sur colonne de brique à 30 % de polyéthylène-glycol [qui évite l'isomérisation [6]], qu'il s'agissait d'un produit pur, exempt d'α-pinène.

Par action du gaz chlorhydrique, à — 10°, selon la technique de G. Vavon [1], six essais différents, effectués sur des échantillons de β-pinène : $(\alpha)_{578}$ — 20°,0 à — 18°,5, D_{578}^{436} 1,046 à 1,007, nous ont toujours conduit à un chlorure de bornyle brut : F 120-124° [13]; $[\alpha]_{578}$ — 33°,5 à — 35°,2, (benzène, $c = 5$ %); D_{578}^{436} 2,060 à 1,926.

Une première cristallisation de ce chlorhydrate dans son poids d'éthanol à 95 %, nous a donné les constantes : F 127-129°; $[\alpha]_{578}$ — 36°,5 à — 37°,6; D_{578}^{436} 2,014 à 1,942; une deuxième cristallisation nous conduit à : F 133-134°; $[\alpha]_{578}$ — 38°,5, $[\alpha]_{546}$ — 43°,05, $[\alpha]_{436}$ — 76°,5; D_{578}^{546} 1,144, D_{578}^{436} 1,977, constantes inchangées par de nouvelles cristallisations; mais, par une seule sublimation, ces valeurs deviennent : F 139-140°; $[\alpha]_{578}$ —41°,3, $[\alpha]_{546}$ —46°,1, $[\alpha]_{436}$ —80°,1; D_{578}^{546} 1,117, D_{578}^{436} 1,941 (constantes inchangées par de nouvelles sublimations); les points de fusion obtenus concordent avec ceux signalés par Bousset [7].

Nous constatons donc d'abord que, dès l'obtention du chlorhydrate de nopinène brut, le point de fusion F 120-124° et le pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} \# -35°$ sont plus élevés que ceux (F 115-119° et $[\alpha]_{578} \# -30°$) obtenus par chlorhydratation du mélange α-pinène + β-pinène de l'essence de Bordeaux, d'autre part que nous arrivons très rapidement, par deux cristallisations successives, à un produit — représentant en poids 35 % environ du chlorure brut — dont les constantes ne varient plus par de nouvelles cristallisations, à l'inverse des cristallisations de chlorhydrates de pinènes décrites par la littérature [l'obtention de F 133°,5, $[\alpha]_{578}$ — 34°,5 nécessitait six recristallisations [5]]; certains auteurs [5], [7], [8] ont cependant abouti pour les chlorures de bornyle, lévogyre ou dextrogyre, à des constantes optiques assez proches de celles que nous obtenons avant la sublimation de notre produit.

Le chlorure de bornyle que l'on prépare habituellement à partir de l'essence de Bordeaux a, après deux cristallisations dans l'éthanol à 95 %, un pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578}$ — 32°,5, F 125-127°, alors que par le même mode opératoire effectué sur le β-pinène, ce travail nous a conduit à : $[\alpha]_{578}$ — 38°,5, F 133-134°, soit à une élévation de pouvoir rotatoire de 16 % environ

pour le chlorure de bornyle lévogyre. Cette élévation de pouvoir rotatoire par rapport au chlorure de bornyle dextrogyre ([14]), pour lequel nous obtenons $[\alpha]_{578}$ + 34°,5, F 126-127° après deux cristallisations, est de 10 % environ, ce qui indique que, même dans l'essence d'Alep, l'α-pinène est légèrement racémisé; d'ailleurs, on a déjà signalé, par oxydation permanganique de cette essence, la formation de quelques centièmes d'acide pinonique racémique, cette oxydation ne provoquant pas là de racémisation ([9]).

Nous signalons d'autre part qu'à partir de ce chlorhydrate de nopinène, par formation du magnésien correspondant et carbonatation de ce dernier, nous obtenons un acide camphanecarbonique brut F 73-77°, $[\alpha]_{578}$ + 19°,5 (benzène, $c = 5$ %), dont les constantes sont comparables à celles de l'acide obtenu à partir de l'essence de Bordeaux.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) G. Vavon, R. Dulou et N. Lozac'h, *Manip. de Chimie Org.*, 1946, Masson, Paris, p. 34 et 47.

(2) E. Darmois, *Ann. Chim.*, [8], 22, 1911, p. 515 à 528.

(3) B. N. Rutovski et I. V. Vinogradova, *J. pr. Chem.*, 120, 1928, p. 44.

(4) G. Dupont, *Chimie et Ind.*, 8, 1922, p. 549; *Ann. Chim.*, [10], 1, 1924, p. 205 et suiv. et p. 216 et suiv.; G. Dupont et L. Desalbes, *Bull. Soc. Chim.*, 33, 1923, p. 1252.

(5) G. Vavon, *Comptes rendus*, 150, 1910, p. 1428.

(6) M. Vilkas et N. A. Abraham, *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 1651.

(7) R. Bousset, *Bull. Soc. chim.*, [4], 51, 1932, p. 947.

(8) M. Pariselle, *Ann. Chim. Phys.*, [9], 19, 1923, p. 119.

(9) M. Delépine, *Bull. Soc. chim.*, [5], 3, 1936, p. 1369 à 1382; *Bull. Institut du Pin*, 1936, p. 174 à 183.

(10) Nous avons également appliqué cette technique opératoire à des essences de Bordeaux $(\alpha)_{578}$ — 19°,9 à 15°,4, D^{436}_{578} 1,321 à 0,976, déjà préalablement enrichies en nopinène, et avons obtenu de 30 à 54 % de nopinène pur par rapport au volume initial.

(11) La courbe de dispersion rotatoire du β-pinène présente un maximum vers λ 465 mμ ([2]); nous n'avons pu mesurer la rotation, au polarimètre, qu'à 492 mμ (raie bleu ciel, improprement dénommée « raie vert chou »), pour laquelle nous avons trouvé la valeur la plus élevée.

(12) Pour l'α-pinène lévogyre, rappelons que Dupont indique $(\alpha)_{578}$ — 41°,98 et D^{436}_{578} 1,941.

(13) Les points de fusion ont été pris au bloc Kofler et en tube capillaire scellé.

(14) L'essence d'Alep de départ avait les constantes : $(\alpha)_{578}$ + 43°,1 et D^{436}_{578} 1,945.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation des dialcoyl et diaryldichlorosilanes avec les homologues du 1.3-propanediol.* Note (*) de M. **Nicolas Spassky**, présentée par M. Georges Champetier.

La condensation des diméthyl, diéthyl et diphényldichlorosilanes avec les 2.2-diméthyl, 2.2-diéthyl, 2-méthyl 2-propyl, 2-éthyl 2-butyl, 1.3-propanediols donne des dioxysilanes cycliques dont les propriétés physiques sont décrites.

La condensation des alcoyl et arylchlorosilanes avec les diols a fait l'objet de plusieurs études. Krieble et Burkhard [1] ont étudié l'action directe du diméthyldichlorosilane sur l'éthylèneglycol, le triméthylèneglycol, le tétraméthylèneglycol, etc. Ils ont ainsi obtenu des composés cycliques. Sprung [2] a opéré en solution pyridinique avec le propylèneglycol, l'hexaméthylèneglycol, l'isobutylèneglycol. Il a également effectué la condensation des dialcoxysilanes avec les diols précédents en présence d'échangeurs d'ions comme catalyseurs.

R. Calas et P. Nicou [3] ont étudié la possibilité de formation de dimères cycliques à partir de différents monomères chlorosiliciés. Par ailleurs, Voronkov [4] a obtenu des dérivés cycliques à partir de différents diols en utilisant les diacétylsilanes à la place des dichlorosilanes.

La présente Note a pour objet une étude systématique de la condensation des dialcoyl et diaryldichlorosilanes avec les diols homologues de la série du 1.3-propanediol.

Deux méthodes générales de préparation ont été employées.

Condensation en solution dans la triéthylamine ou dans la pyridine. — On ajoute goutte à goutte le dialcoyl ou le diaryldichlorosilane à une solution refroidie (5-10°) et agitée du diol dans la triéthylamine ou dans la pyridine, en opérant sous atmosphère d'azote.

A la fin de la réaction, le chlorhydrate formé est filtré et lavé à l'éther anhydre. L'éther et le solvant sont chassés et le produit de la réaction est distillé sous pression réduite.

Les rendements obtenus (45 à 75 %) dépendent souvent de la rétention du réactif chlorosilicié par le chlorhydrate. Une forte dilution (10 moles de solvant pour 1 mole de réactif) évite ces inconvénients.

Condensation en présence de deux solvants. — Nous avons également préparé les mêmes produits à partir de systèmes biphasés où l'alcoyl ou l'arylchlorosilane, était dissous dans un solvant inerte (éther de pétrole, heptane) et le diol dans un solvant polaire (acétonitrile, diméthylformamide, nitrométhane, etc.). L'accepteur d'acide était, soit la triéthylamine, soit la pyridine.

Dans la plupart des cas, les produits de la réaction se retrouvaient dans les deux phases. Il se formait une plus forte proportion d'huiles polymérisées indistillables.

TABLEAU I.

Condensations avec le diméthyldichlorosilane.

Produit de la condensation.	É (°C/mm).	n_D^{20}.	Si % calc.	Si % tr.	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.
$\frac{CH_3}{CH_3}{>}Si{<}\frac{O-CH_2}{O-CH_2}{>}C{<}\frac{CH_3}{CH_3}$ (2.2-diméthylpropylène 1.3-dioxy) diméthylsilane	24-25/5	1,417	17,5	16,7	52,5	52,0	10,0	10,3
$\frac{CH_3}{CH_3}{>}Si{<}\frac{O-CH_2}{O-CH_2}{>}C{<}\frac{C_2H_5}{C_2H_5}$ (2.2-diéthylpropylène 1.3-dioxy) diméthylsilane	45/3	1,434	14,9	14,7	57,5	57,5	10,6	10,9
$\frac{CH_3}{CH_3}{>}Si{<}\frac{O-CH_2}{O-CH_2}{>}C{<}\frac{CH_3}{C_3H_7}$ (2-méthyl 2-propylpropylène 1.3-dioxy) diméthylsilane	37-39/2	1,429	14,9	14,8	57,5	57,5	10,6	10,8
$\frac{CH_3}{CH_3}{>}Si{<}\frac{O-CH_2}{O-CH_2}{>}C{<}\frac{C_2H_5}{C_4H_9}$ (2-éthyl 2-butylpropylène 1.3-dioxy) diméthylsilane	72-73,5/4	$1,438_6$	12,7	12,8	60,0	61,5	10,9	11,3

TABLEAU II.

Condensations avec le diéthyldichlorosilane.

Produit de la condensation.	É (°C/mm).	n_D^{20}.	Si % calc.	Si % tr.	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.
$\frac{C_2H_5}{C_2H_5}{>}Si{<}\frac{O-CH_2}{O-CH_2}{>}C{<}\frac{CH_3}{CH_3}$ (2.2-diméthylpropylène 1.3-dioxy) diéthylsilane	42-43/3	1,433	14,9	13,8	57,5	57,8	10,6	10,9
$\frac{C_2H_5}{C_2H_5}{>}Si{<}\frac{O-CH_2}{O-CH_2}{>}C{<}\frac{C_2H_5}{C_2H_5}$ (2.2-diéthylpropylène 1.3-dioxy) diéthylsilane	72-74/4	$1,444_5$	13,0	12,8	61,1	61,4	11,1	11,6
$\frac{C_2H_5}{C_2H_5}{>}Si{<}\frac{O-CH_2}{O-CH_2}{>}C{<}\frac{CH_3}{C_3H_7}$ (2-méthyl 2-propylpropylène 1.3-dioxy) diéthylsilane	64-66/4	$1,440_6$	13,0	12,7	61,1	61,1	11,1	11,7

TABLEAU III.

Condensation avec le diphényldichlorosilane.

Produit de la condensation.		Si % calc.	Si % tr.	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.
$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}{>}Si{<}\frac{O-CH_2}{O-CH_2}{>}C{<}\frac{CH_3}{CH_3}$ (2.2-diméthylpropylène 1.3-dioxy) diphénylsilane	É 149-150,5/2,5 mm; F 63-64°	9,9	10,2	71,8	71,2	8,5	8,2

Dans tous les cas, nous avons obtenu des produits cycliques provenant de la condensation d'une molécule de chlorosilane avec 1 mol de diol et élimination de 2 mol d'acide chlorhydrique, sous forme de chlorhydrate.

Les masses moléculaires ont été déterminées par cryométrie dans le benzène.

L'étude des spectres infrarouges a permis de retrouver les raies caractéristiques des groupements alcoyl et aryl et des liaisons Si—O, C—O et Si—C.

Les propriétés physiques des produits nouveaux obtenus sont présentées dans les tableaux I, II et III.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) KRIEBLE et BURKHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2689-2692.

(2) M. SPRUNG, *J. Org. Chem.*, 23, n° 1, 1958, p. 58-64.

(3) R. CALAS et P. NICOU, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1011.

(4) VORONKOV, DAVIDOVA et DOLGOV, *Izv. Akad. Nauk, Otd. Khim. Nauk*, 1958, p. 698-701.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie macromoléculaire, 1, rue Victor-Cousin, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des constituants des racines de* Polygala pænea *L. Sur la structure d'une nouvelle sapogénine : l'acide polygalacique.* Note (*) de M[me] **Judith Polonsky**, M. **Henri Pourrat** et M[lle] **Janine Seiligmann**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Isolement, des racines de *Polygala pænea*, d'une nouvelle sapogénine, l'*acide polygalacique*, F 300-305°, $C_{30}H_{48}O_6$. L'acide polygalacique est un acide pentacyclique tétrahydroxylé dont deux hydroxyles forment un groupement glycol-1.2.

Polygala pænea L. (famille des Polygalacées) est un arbuste de Haïti, connu par les indigènes sous le nom de « petit-Buis » (« ti-Buis »). Plusieurs espèces de Polygalacées ont déjà été étudiées, notamment *Polygala senega* (1), (2); mais il ne semble pas que *Polygala pænea* ait jusqu'à présent attiré l'attention de chercheurs.

L'étude des constituants des racines de *Polygala pænea* provenant de Haïti nous a permis d'isoler une nouvelle sapogénine cristallisée que nous proposons d'appeler *acide polygalacique*. Nous rapportons dans la présente Note son isolement et l'identification de ses groupements fonctionnels.

Isolement de l'acide polygalacique. — Les racines de *Polygala pænea* (1 kg) obtenues grâce à M. Pierre Félix Louis, ingénieur agronome, Haïti, sont broyées et extraites par de l'alcool à 80 % bouillant. La solution alcoolique fournit, après évaporation sous pression réduite, 80 g de résidu qu'on extrait à contre-courant par l'acétate d'éthyle pendant 20 h. Le résidu obtenu après évaporation de la solution aqueuse est dissous à chaud dans l'alcool absolu. La solution alcoolique laisse déposer à froid 20 g de saponine brute qui se présente sous forme d'une poudre jaunâtre; sa solution aqueuse présente des propriétés hémolytiques.

L'hydrolyse acide de cette saponine (20 g) que nous n'avons pas purifiée davantage, s'effectue facilement par chauffage de sa solution hydro-alcoolique contenant 2 % de HCl concentré. Après évaporation de l'alcool on essore le précipité marron formé (5 g) qui repris par du chloroforme bouillant, puis par de l'alcool, fournit 1,6 g d'acide polygalacique brut. Après recristallisation dans le méthylcellosolve, on l'obtient sous forme de belles aiguilles, incolores, se sublimant à 294° avant de fondre à 300-305°, $[\alpha]_D + 60,1°$ ($c = 0,848$, pyridine).

L'acide polygalacique est insoluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, peu soluble dans l'acétone et l'alcool, soluble dans la pyridine.

Les analyses élémentaires concordent avec la formule $C_{30}H_{48}O_6$ (calculé %, C 71,39; H 9,59; trouvé %, C 71,11; H 9,64). Il n'y a pas de méthoxyle. L'acide polygalacique ne présente pas d'absorption notable au-dessus de 220 mμ.

Son spectre infrarouge (nujol) révèle une double bande à 3 570 et 3 545 cm^{-1} (OH) et une bande à 1680 cm^{-1} (COOH).

Groupements fonctionnels. — 1° La *fonction acide* est mise en évidence par la préparation d'un sel de sodium (soluble dans l'eau) et la préparation d'un *ester méthylique*. Celui-ci obtenu par action d'une solution éthérée de diazométhane sur une suspension méthanolique d'acide polygalacique, se présente, après recristallisation dans du méthanol à 80 %, sous forme d'aiguilles, F 250-252° $[\alpha]_D + 44,5°$ ($c = 0,47$, éthanol).

Les analyses du polygalaçate de méthyle s'accordent avec la formule $C_{31}H_{50}O_6$ (calculé %, C 71,78; H 9,72; OCH_3 5,97; C—CH_3 5,20; H mob. 0,19; trouvé %, C 71,45; H 9,62; OCH_3 6,09; C—CH_3 6,97; H mob. 0,68).

Le polygalaçate de méthyle est récupéré inchangé après ébullition avec la potasse alcoolique à 12 %, mais peut être saponifié en donnant l'acide polygalacique, par chauffage à reflux avec la potasse à 15 % dans l'éthylène-glycol. La difficulté avec laquelle le polygalaçate de méthyle se saponifie suggère la présence d'un carboxyle tertiaire.

2° L'acide polygalacique *possède quatre hydroxyles*. En effet, l'action de l'anhydride acétique sur le polygalaçate de méthyle conduit au tétraacétylpolygalaçate de méthyle cristallisé. Après recristallisation dans le méthanol, on l'obtient sous forme d'aiguilles, F 168-170°, $[\alpha]_D + 12,9°$ ($c = 0,54$, éthanol). Son spectre infrarouge ne présente plus de bandes OH et révèle des bandes à 1735 et 1248 cm^{-1} (acétyle); 1715 cm^{-1} (ester). ($C_{39}H_{58}O_{10}$, calculé %, C 68,19; H 8,51; OCH_3 4,52; 4 CH_3—CO 25,08; trouvé %, C 68,26; H 8,52; OCH_3 4,69; CH_3—CO 24,40).

L'oxydation quantitative par l'acide periodique effectuée sur le polygalaçate de méthyle montre la consommation d'une mole de réactif; deux des quatre hydroxyles sont donc engagés dans une fonction glycol 1,2.

3° L'acide polygalacique est très résistant à l'hydrogénation catalytique, même dans des conditions énergiques (PtO_2 150°, 100 atm).

La présence d'une *double liaison* a été mise en évidence par l'obtention d'une coloration jaune avec le tétranitrométhane et par la préparation d'une cétone α, β insaturée. En effet, le tétraacétylpolygalaçate de méthyle oxydé à 50° en solution dans la pyridine, par du MnO_4K aqueux à 20 %, conduit au *cétotétraacétylpolygalaçate* de méthyle qui après recristallisation dans l'éther additionné d'éther de pétrole fond à 160-162°, $[\alpha]_D + 12,7°$ ($c = 0,942$, $CHCl_3$). ($C_{39}H_{56}O_{11}$, calculé %, C 66,83; H 8,05; trouvé %, C 66,87; H 8,28). Ce composé présente le spectre d'absorption caractéristique d'une cétone α, β insaturée de la série triterpénique [3] (λ_{max} 249 mμ, $\log \varepsilon$ 4,11); son spectre infrarouge présente des bandes à 1735 cm^{-1} (acétyle), 1720 cm^{-1} (ester) et 1675 cm^{-1} (cétone conjuguée). L'obtention d'une cétone α, β insaturée s'explique par l'oxydation d'un CH_2 situé en α par rapport à la double liaison; cette réaction, fréquente dans la

série des triterpènes, est souvent employée comme procédé de détection d'une double liaison.

La présence d'une double liaison, d'un carboxyle et de quatre hydroxyles conduisent à la formule $C_{30}H_{52}$ pour l'hydrocarbure saturé dont dériverait l'acide polygalacique; celui-ci est donc *pentacyclique*.

L'acide polygalacique donne une coloration rouge avec le réactif de Lieberman-Burchard et une coloration violette avec le réactif de Noller ([4]), réactif avec lesquels les triterpènes donnent des colorations vives.

Les propriétés de l'acide polygalacique rapportées ci-dessus permettent de le considérer comme un acide triterpénique pentacyclique. Le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) du tétracétylpolygalaçate de méthyle, effectué par M. A. Gaudemer au laboratoire d'Électronique (Orsay), confirme cette façon de voir. Ce spectre RMN présente, en effet, certains pics caractéristiques des acides triterpéniques ([5]) et apporte les précisions suivantes : la position de la double liaison en 12, 13, celle de la fonction ester méthylique en 28 et la présence d'un acétate d'un alcool primaire $\left(-\!\!\!>\!C{-}CH_2OAc\right)$.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

([1]) W. A. Jacobs et O. Isler, *J. Biol. Chem.*, 119, 1937, p. 155 et 170.

([2]) M. Shamma et L. P. Reiff, *Chem. Ind.*, 41, 1960, p. 1272.

([3]) Simonsen et Ross, *The Terpenes*, 5, 1957, Cambridge University Press.

([4]) C. R. Noller, R. A. Smith, G. H. Harris et J. V. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 3047.

([5]) R. E. Glick, R. O. Mumma et M. Shamma, *Chem. and Ind.*, 1959, p. 1092.

(*Institut de Biologie physico-chimique, Paris et Faculté de Médecine et de Pharmacie, Clermont-Ferrand.*)

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Préparation et propriétés des uranyltricarbonates de calcium et de magnésium.* Note (*) de M. **André Chambionnat**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur a mis au point plusieurs méthodes de préparation des uranyltricarbonates de calcium et de magnésium. Il a obtenu les hydrates $Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$, $4H_2O$ et $Mg_2[UO_2(CO_3)_3]$, $20H_2O$ et déterminé leurs solubilités dans l'eau. Il semble possible d'effectuer, à l'aide de ces composés, une séparation de l'uranium des phosphates de calcium naturels.

On sait que le cation uranyle UO_2^{2+} possède la propriété de former de nombreux complexes, en particulier avec les ions carboniques CO_3^{2-}. Les uranyltricarbonates alcalins $M_4[UO_2(CO_3)_3]$ sont connus depuis longtemps ([1]) et Bachelet a signalé récemment une préparation des sels alcalino-terreux ([2]). Nous avons repris l'étude de ces derniers composés, car ils peuvent jouer un rôle important dans la séparation de l'uranium des phosphates naturels que nous étudions actuellement.

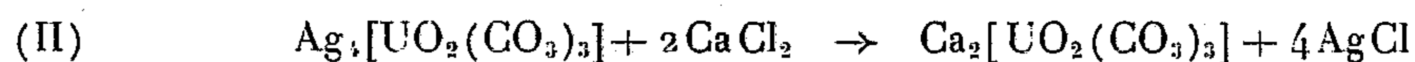
Nous avons tout d'abord préparé l'uranyltricarbonate de calcium en faisant réagir le nitrate d'uranyle en solution sur une suspension de carbonate de calcium fraîchement précipité et lavé. On observe la réaction (I) :



$$(I)\quad UO_2(NO_3)_2 + 3CaCO_3 \rightarrow Ca_2[UO_2(CO_3)_3] + Ca(NO_3)_2.$$

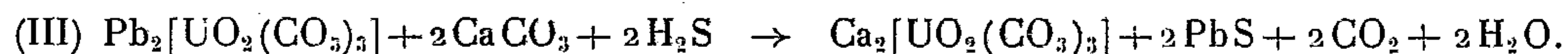
La solution contient les deux sels de calcium, difficiles à séparer.

Nous avons envisagé des méthodes de double décomposition qui permettent de préparer l'uranyltricarbonate de calcium pur en solution. Il est possible ainsi de former l'uranyltricarbonate de calcium, soit par réaction du chlorure de calcium sur l'uranyltricarbonate d'argent [réaction (II)] :



$$(II)\quad Ag_4[UO_2(CO_3)_3] + 2CaCl_2 \rightarrow Ca_2[UO_2(CO_3)_3] + 4AgCl$$

soit par réaction de l'hydrogène sulfuré sur une suspension d'uranyltricarbonate de plomb et de carbonate de calcium [réaction (III)] :



$$(III)\quad Pb_2[UO_2(CO_3)_3] + 2CaCO_3 + 2H_2S \rightarrow Ca_2[UO_2(CO_3)_3] + 2PbS + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Les uranyltricarbonates d'argent et de plomb, très peu solubles, s'obtiennent de la façon suivante : on forme d'abord l'uranyltricarbonate d'ammonium en solution, par addition d'un excès de carbonate d'ammonium à une solution de nitrate d'uranyle, puis on le fait réagir avec une solution de nitrate d'argent ou de plomb. Après lavage, le précipité contient un mélange d'uranyltricarbonate et de carbonate d'argent ou de plomb. Mais au cours de la synthèse de l'uranyltricarbonate de calcium, celui-ci passe seul en solution.

Les solutions d'uranyltricarbonate de calcium, obtenues par ces deux procédés, peuvent être concentrées à 30° C, en présence de gel de silice, et dans une atmosphère enrichie en gaz carbonique. On obtient des cristaux

qu'on peut purifier par recristallisation : ils se présentent, après séchage à 30° C, sous forme de tablettes jaunes, transparentes (*fig.* 1) de compotion



$$Ca_2[UO_2(CO_3)_3]4H_2O.$$

Les composés obtenus par ces différentes méthodes présentent une solubilité de 17,35 g de sel anhydre pour 100 ml de solution à 20° C.

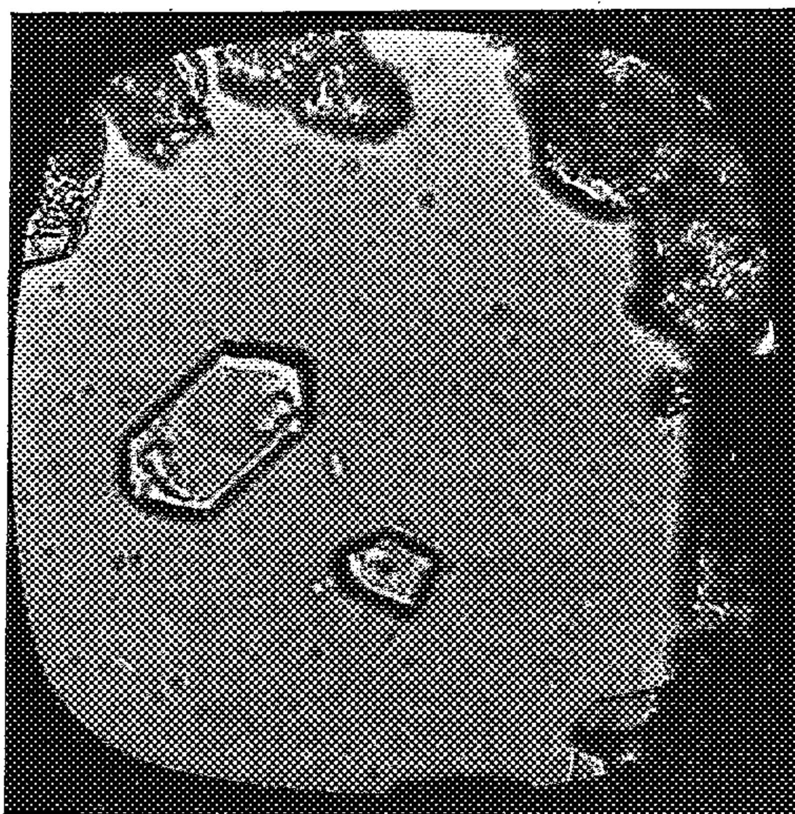


Fig. 1. — Micrographie de l'uranyltricarbonate de calcium (G × 135).

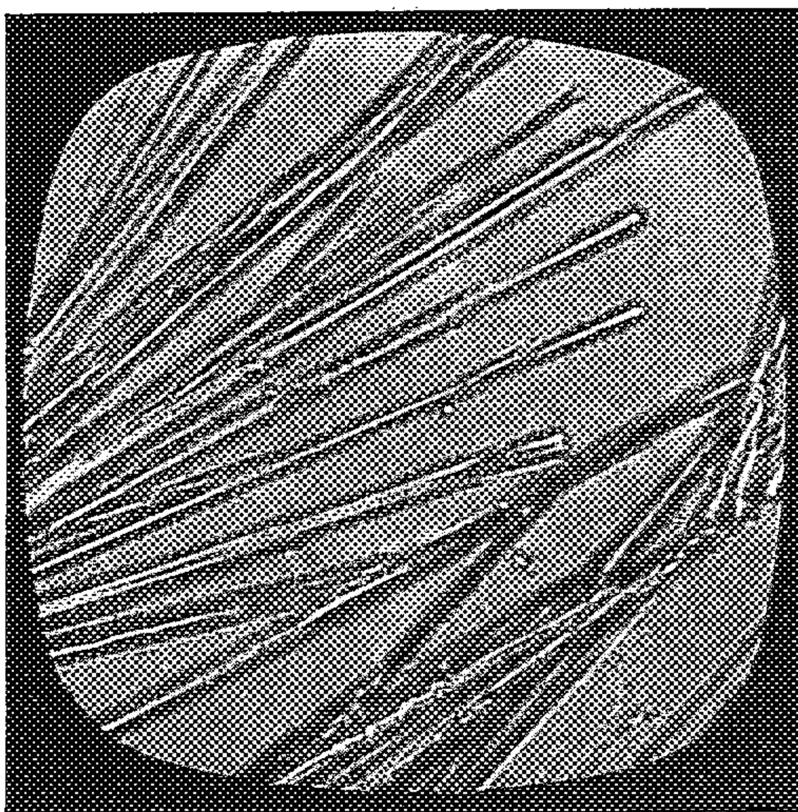


Fig. 2. — Micrographie de l'uranyltricarbonate de magnésium (G × 135).

Ce nombre est très différent de celui qu'a obtenu Bachelet. Une étude attentive du mode de préparation indiqué par cet auteur ([2]), nous a permis de constater que la réaction qu'il utilise (réaction de l'oxyde uranique hémi-hydraté sur une suspension de carbonate de calcium, en présence de gaz carbonique), ne conduit pas à la formation d'uranyltricarbonate

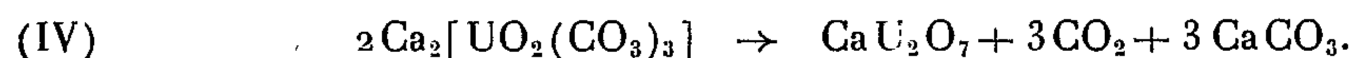
de calcium, mais à un mélange d'uranyldicarbonate de calcium et de carbonate de calcium.

L'examen au microscope du précipité ainsi obtenu permet en effet de distinguer deux variétés de cristaux, les uns de couleur jaune et presque opaques, les autres incolores et transparents.

On peut en outre, séparer partiellement ces deux constituants, par une centrifugation des cristaux préalablement broyés et mis en suspension dans un liquide non polaire de densité convenable (mélange d'alcool isopropylique et de bromoforme). L'analyse chimique nous a montré que la partie inférieure du culot de centrifugation était enrichie en uranyldicarbonate de calcium tandis que la partie supérieure était enrichie en carbonate de calcium.

La composition moyenne de ces mélanges de cristaux, bien que variable, est cependant peu différente de celle de l'uranyltricarbonate : elle correspond sensiblement à un mole de $Ca\,[UO_2\,(CO_3)_3]$ pour un mole de $CaCO_3$.

L'uranyltricarbonate de calcium en solution concentrée se décompose lentement à l'air libre et laisse déposer peu à peu un mélange de carbonate de calcium et d'uranates de calcium. A l'ébullition la décomposition est rapidement totale et peut être représentée par l'équation (IV) :



(IV) $$2\,Ca_2[UO_2(CO_3)_3] \rightarrow CaU_2O_7 + 3\,CO_2 + 3\,CaCO_3.$$

D'autre part, nous avons préparé l'uranyltricarbonate de magnésium pur par réaction d'une solution de chlorure de magnésium sur l'uranyltricarbonate d'argent précipité. L'uranyltricarbonate de magnésium passe en solution et l'on peut le faire cristalliser en longues aiguilles jaunes (*fig.* 2) par concentration de cette dernière. L'analyse de ces cristaux conduit à la formule : $Mg_2\,[UO_2\,(CO_3)_3]\,20\,H_2O$. La solubilité de ce composé est de 5,96 g de sel anhydre pour 100 ml de solution à 20° C. Ce nombre est peu différent de celui qui a été trouvé par Bachelet.

Les solutions d'uranyltricarbonate de magnésium sont plus stables que les solutions du sel de calcium correspondant : il faut en effet évaporer ces solutions à sec; redissoudre les cristaux formés, et répéter cette opération plusieurs fois pour observer une décomposition appréciable de l'uranyltricarbonate de magnésium.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, 1re éd., Masson, Paris, XI, 1932, p. 253.

(2) M. BACHELET, E. CHEYLAN, M. DOUIS et J. C. GOULETTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1952, p. 565.

(*Laboratoire officiel d'analyses et de recherches chimiques de Casablanca.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur l'origine des « diabases » du Morvan.* Note (*) de M. **Jean Guffroy**, transmise par M. Pierre Pruvost.

En quelques points de la zone occupée par les terrains paléozoïques à la partie occidentale des feuilles géologiques au 80 000e de Charolles et d'Autun, figurent, sous le nom de « diabases », des roches cristallines considérées, par les auteurs de ces cartes, comme des sortes de diorites ou de microdiorites altérées dues à l'endomorphisme du granite.

Cette interprétation est celle qu'a proposée Alb. Michel-Lévy, à une époque où les rapports entre les effets endomorphes du granite et la genèse de certaines formations dioritiques étaient encore mal connus. En effet, en 1908, dans son Mémoire fondamental sur le Morvan, cet auteur, précisant ses idées sur l'origine de ces « diabases » (qu'il qualifie plus communément de « porphyrites amphiboliques »), a émis l'hypothèse qu'elles dériveraient de niveaux calcaires d'âge frasnien, digérés par le granite de Luzy voisin, lors de sa mise en place.

Le but de la présente Note n'est pas de discuter l'âge de ces roches, ni d'en fournir une description détaillée, notamment en ce qui concerne leur composition minéralogique. Je me bornerai, ici, à citer certains des caractères qu'elles présentent et qui conduisent à abandonner l'interprétation courante relativement à leur genèse.

Rappelons d'abord que ce sont des roches à grain fin, de teinte générale noire tirant quelque fois sur le vert, très compactes, à texture massive, d'aspect nettement corné lorsqu'elles se trouvent au contact immédiat du granite.

L'examen au microscope confirme ce que l'observation macroscopique permet déjà de constater dans bien des cas, à savoir qu'il s'agit de roches tuffacées ou même brèchiques passant à des faciès évoquant des roches volcaniques de coulées; il révèle l'existence, dans des échantillons de type porphyrique, de phénocristaux automorphes et mâclés de plagioclases (à teneur en anorthite variable selon les gisements) et d'augite. On y observe souvent une trame de plagioclases microlitiques contournant parfois les phénocristaux et pouvant emprisonner de la matière plus ou moins vitreuse.

Au voisinage immédiat du granite, la roche s'enrichit en biotite, amphibole, épidote et autres minéraux de néoformation, et il existe des cas où la mésostase a acquis une structure granoblastique, les phénocristaux primitifs étant partiellement respectés par le métamorphisme. Mais j'ai cherché en vain des minéraux calciques de néoformation, héritiers plus caractéristiques d'anciens calcaires qui, dans une hypothèse un peu différente de celle émise par Alb. Michel-Lévy, auraient subi l'effet d'un simple métamorphisme de contact : je veux parler du grenat, du diopside, de l'idocrase, de la wollastonite, par exemple, ainsi que d'éventuelles reliques

de calcaire. Au contraire, et ceci est important à noter, quelques-uns de ces minéraux existent dans des cornéennes franches associées aux « porphyrites » et même, dans quelques échantillons de tufs, mais seulement, dans les cas étudiés jusqu'à présent, lorsque ceux-ci sont manifestement mêlés à des portions de sédiments.

A ces arguments, on peut ajouter des faits résultant de l'observation sur le terrain :

1° Il existe des gisements de « porphyrites » isolés du granite (du moins pour autant que puisse en rendre compte une observation de surface) par des panneaux de roches variées métamorphisées ou non. C'est le cas, par exemple, pour certains affleurements de la région de Cressy-sur-Somme et pour l'îlot de « porphyrites » de la forêt de Chavencé. Or, rien ne permet d'envisager l'existence de bouleversements tectoniques d'une ampleur telle que ces roches se soient trouvées isolées du granite, postérieurement à leur formation.

2° Lorsque les gisements sont situés au contact du granite, il semble, dans les conditions actuelles d'observation, que ce contact soit net et que le matériel granitique (il s'agit de roches leucocrates, parmi lesquelles figurent des microgranites, du granite aplitique, du granite à grain fin à biotite) n'ait pas souffert du phénomène dans le sens d'une basification aboutissant à des roches à amphibole (1). Or, on conçoit mal que le processus d'assimilation ait pris fin brusquement à l'actuelle frontière « porphyrites » — granite, sans ménager une zone de transition pétrographique, même de faible étendue, entre les « porphyrites » et le matériel granitique franc dont les caractères respectifs sont très contrastés.

Ces observations et les faits exposés ci-avant concourent donc à faire rejeter l'hypothèse d'anciens calcaires assimilés ou simplement métamorphisés au contact d'une roche plutonique; ils nous incitent à considérer les « diabases » comme d'authentiques formations volcaniques, complexes d'ailleurs, dont certains termes sont nettement andésitiques. Lors de sa venue, le matériel volcanique est entré, au moins par endroits, au contact de roches sédimentaires calciques. Puis l'ensemble, roches volcaniques et sédiments, a subi les effets exomorphes du métamorphisme provoqué par le granite de Luzy. Il en est résulté, d'une part, une recristallisation partielle et locale de la formation volcanique et, d'autre part, l'évolution en cornéennes d'une partie des sédiments.

Ajoutons que, par ses caractères, ce complexe volcanique s'identifie, en gros, à ceux qu'on rencontre, également associés à des terrains dévoniens et dinantiens, par exemple, dans la région de Ferrières (Allier) et aux environs de Grésolles (Loire).

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) Si, en quelque point, ce phénomène s'était produit, il serait vraisemblablement imputable à l'assimilation de roches basiques telles que les « porphyrites » elles-mêmes.

(Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.)

GÉOLOGIE. — *Sur la position stratigraphique des rhyolites d'Écouves et de Perseigne (Orne).* Note (*) de M. **Claude Klein**, présentée par M. Pierre Pruvost.

1. En forêt d'Écouves. — 1° *Entre le carrefour de Bouzance et le carrefour du Bois-Mallet.* — Sur le long glacis qui se développe au pied de la crête du Grès armoricain on voit affleurer, en plusieurs points, les rhyolites de Fontenay, dans une position beaucoup plus septentrionale que la carte ne l'indique. On accède à la ligne de faîte par deux talus séparés par une banquette intermédiaire. Au pied du plus méridional des talus on constate la présence du poudingue pourpré (à quelques dizaines de mètres, à l'Ouest de la route, dans un chemin creux). Outre les fragments de poudingue bien caractérisé on observe, épars dans la nappe des débris qui moulent le bas du talus et le glacis, de très nombreux galets libres, issus de la destruction de ce poudingue : généralement il s'agit de galets de grès, mais on recueille aussi quelques galets de rhyolites.

Au flanc du talus, surmontant le poudingue, apparaissent des grès rose violacé, grossiers, friables, très comparables à ceux qu'on rencontre entre Saint-Didier-sous-Écouves et le carrefour de Bouzance. Parfois ces grès ont une teinte verdâtre et offrent l'aspect classique des grès feldspathiques cambriens. En cassure fraîche certains fragments présentent un noyau gris verdâtre et sont rubéfiés à la périphérie comme si la teinte rouge violacé n'était que le résultat d'une altération secondaire. Au sommet du talus ou bien inclus dans la nappe des débris de versant, on trouve de nombreux témoins du grès à galets ou à gravier de quartz qu'on observe communément, à la base du grès armoricain, en forêt d'Écouves.

Cette coupe apporte ainsi deux arguments précieux pour définir la position des rhyolites de Fontenay-les-Louvets :

— un argument d'ordre stratigraphique : la série pourprée d'Écouves paraît reposer *sur* la masse des rhyolites;

— un argument d'ordre pétrographique : la présence de galets de rhyolite dans le poudingue pourpré impose d'admettre que les rhyolites affleuraient dans le plan de la surface submergée par la mer cambrienne.

2° *Au Sud de Livaié.* — A. Bigot a noté (Alençon, 2e éd.) que « la base (des grès supérieurs du Cambrien) est formée à Longuenoé et à Livaie par un poudingue dont les galets sont en partie empruntés aux roches rhyolitiques ». Près du carrefour situé au Sud de Livaie les grès feldspathiques verdâtres ou rose violacé, qu'on voit affleurer dans les fossés, sont très comparables à ceux que nous avons rencontrés au Sud-Ouest du carrefour du Bois-Mallet, les galets libres (grès et rhyolites) recueillis en grand nombre dans la nappe détritique qui masque parfois la roche en

place, proviennent manifestement de la désagrégation du poudingue de base cambrien lui-même. Il n'y a donc aucune raison d'admettre, comme l'a fait A. Bigot, que les épanchements rhyolitiques sont inclus dans la série cambrienne et occupent, de ce fait, une position comparable à celle des formations éruptives de la Charnie (au Sud de Sainte-Suzanne) et des Coëvrons (carrière de Voutré-La Kabylie). La disposition des terrains au Sud de Livaie est exactement symétrique de celle reconnue au Sud-Ouest du carrefour du Bois-Mallet et témoigne dans le même sens : les rhyolites de Fontenay-les-Louvets sont plus anciennes que le poudingue pourpré d'Écouves qui les remanie sous forme de galets.

2. Dans le « massif d'Hêloup ». — Au Nord-Ouest de la ferme de la Joustière (Sud d'Hêloup) on voit affleurer dans une grande pâture une roche rhyolitique cartographiée par Oehlert (feuille Mayenne) sous le signe $S^{as}\gamma^{3}$. Les grès cambriens, visibles à l'Est de la route, sont des grès grossiers dans lesquels les grains de quartz se détachent nettement sur le fond clair du ciment : ces quartz ont le même éclat gras et la même gamme de calibres que les quartz des rhyolites saines sous-jacentes. Les bancs de grès paraissent reposer en discordance stratigraphique sur la masse de ces rhyolites.

3. En foret de Perseigne. — Près du Rond-du-Goulet (ou des Rocherets) — Sud-Ouest du Haut-Goulet — on saisit, mieux encore, la nature du contact entre les rhyolites et les grès cambriens, exploités dans une grande carrière :

— dans la partie occidentale de la carrière apparaissent les rhyolites fortement arénisées;

— les bancs de grès cambriens sont orientés N 30° W et régulièrement inclinés de 60° vers le Nord-Est ou l'Est-Nord-Est;

— ils reposent sur une masse de schistes briovériens, subardoisiers, lisses au toucher et de teinte noir qui les séparent des rhyolites.

A. Bigot a observé (Notice Mortagne, 2e éd.) que les bancs de base pouvaient être considérés comme « des arkoses kaolinisées, avec quartz caractéristiques, dérivés de la rhyolite sur laquelle reposent ces arkoses ». Au Rond-du-Goulet comme à la Joustière, il semble donc que la mise en place des rhyolites ait précédé le dépôt des grès cambriens qui paraissent s'être constitués à leurs dépens. Une étude pétrographique détaillée devrait confirmer les observations de terrain. A. Bigot estimait, pour sa part, que « les rhyolites de Perseigne » se sont épanchées « sur la tranche des couches briovériennes avant le dépôt des arkoses de base du Cambrien » (Notice Mortagne). Le témoignage des observations effectuées au Sud d'Hêloup comme sur les bordures Nord et Sud de la cuvette de Fontenay autorise à étendre la conclusion à l'ensemble des rhyolites d'Écouves et à mettre en cause le bien-fondé de leur assimilation aux venues éruptives de la série mancelle. Dans la même perspective, M. J. Graindor et

M. M. Roblot ont montré qu'une notable proportion des galets du poudingue cambrien de la Prisonnière (Sud-Est de Saint-Léonard-des-Bois) provenaient du remaniement de roches d'un complexe volcanique plus ancien (²).

On fera remarquer d'ailleurs que, dans la série de la Kabylie (Voutré), on a identifié outre les rhyolites, des andésites et des trachytes et qu'outre les coulées proprement dites il y a lieu de tenir compte des « dépôts de nature détritique » issus du démantèlement de ces coulées par les agents de l'érosion : les bancs de brèche et de poudingue à gros galets de roches éruptives qui couronnent la série de Voutré ne laissent aucun doute sur l'efficacité des remaniements en cause [(³), p. 569]. Enfin la superposition de ces tufs et brèches pétrosiliceuses aux grès de Sainte-Suzanne est un fait constant dans les Coëvrons et en Charnie.

Il était, certes, séduisant de voir dans les rhyolites d'Écouves l'équivalent normand des venues du Maine [(¹), p. 919; Notice Alençon, 2e éd.], mais il est probable qu'il s'agit en réalité de deux séries de manifestations volcaniques distinctes ayant intéressé à des époques différentes deux provinces sédimentologiques voisines.

Il est possible néanmoins que les brèches rhyolitiques du Plessis (entre Chahains et Rouperroux) qui offrent de réelles analogies pétrographiques avec certains niveaux de la série de Voutré en soient contemporaines. Si les schistes lilas qui affleurent au Plessis ou à la Barre étaient cambriens, comme le pensait A. Bigot [(¹), p. 920], cette présomption serait sérieuse. Nous avons effectivement reconnu le poudingue pourpré cambrien au Nord de Rouperroux (sur la route du carrefour des Faux Biches d'une part, aux Forrières d'autre part), mais nous n'avons pu identifier sa présence dans l'intervalle le Plessis-la-Barre : un doute subsiste donc sur la position stratigraphique des schistes lie-de-vin du Plessis et, par conséquent, sur celle des brèches rhyolitiques associées.

Cette circonstance ne réduit cependant pas sensiblement la portée des observations faites au Rond-du-Goulet, à la Joustière et au Sud-Ouest du carrefour du Bois-Mallet : la grande masse des rhyolites de Perseigne et d'Écouves étaient en place lorsque la transgression cambrienne a atteint ces contrées.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(¹) A. Bigot, Réunion extraordinaire de la Société géologique de France en Basse-Normandie en 1904 (*Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 4, 1907, p. 861-953, *pl.* XX-XXV).

(²) M. J. Graindor et M. M. Roblot, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2112.

(³) D. P. Oehlert, Réunion extraordinaire de la Société géologique de France dans la Sarthe et la Mayenne en 1909 (*Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 9, 1912, p. 545-679).

(*Attaché de Recherches au C. N. R. S.*, 34, *rue de la Clef, Paris*, 5e.)

PALÉONTOLOGIE. — *Le Quaternaire fossilifère de Koro-Toro (Tchad). Résultats d'une première mission.* Note (*) de M. **Yves Coppens**, présentée par M. Jean Piveteau.

Une mission de deux mois au Tchad nous a permis de fouiller les deux gisements de Vertébrés d'âge villafranchien inférieur que nous allions y reconnaître, d'en découvrir et d'en fouiller trois autres du même étage et une trentaine de deux niveaux plus récents.

A la suite de l'étude que nous avons faite l'an dernier [1] des Vertébrés fossiles découverts en 1955 et 1957 par MM. Barbeau et Abadie dans le Nord du Mortcha, le Centre National de la Recherche Scientifique et l'Institut Équatorial de Recherches et d'Études géologiques et minières de Brazzaville nous ont confié l'exploitation des gisements de ces fossiles et la prospection de leur voisinage, mission accomplie du 20 janvier au 30 mars dernier.

L'étude des récoltes de MM. Barbeau et Abadie nous avait déjà appris que nous étions en présence d'une faune du Villafranchien inférieur, illustrée dans ces envois par neuf espèces dont quatre disparues. Les fouilles que nous venons d'entreprendre ont confirmé cette détermination, tandis qu'elles portaient à plus de 30 le nombre des espèces animales représentées dans cinq gisements, à première vue, de même âge : Goz-Kerki, J. Abadie et J. Barbeau, 1955; Koulá, J. Barbeau, 1957; Bochianga, L. Auclair, Chef de poste de Koro-Toro, 1959; Ouadi Derdemy et Koulá Ri Katir, J. Barbeau et Y. Coppens, 1960.

Partout fluviatile, ce Villafranchien fossilifère s'est présenté à nous sous différents faciès : sable blanc très fin, cimenté parfois dans sa partie supérieure, recouvert d'autres fois d'un mince niveau de diatomite d'un blanc éclatant; sable vert à grain plus gros, plus ou moins argileux; argile véritable. De fréquentes ferritisations ont repris les fossiles extraits par érosion de leur gisement, leur conférant une extrême densité qui aurait pu nous faire les considérer comme d'un âge antérieur à ceux encore en place.

L'association caractéristique de genres à affinités asiatiques pliocène (*Anancus, Stegodon, Archidiskodon, Sivatherium, Stylohipparion*, etc.) et d'espèces actuelles (*Hyæna striata, Giraffa camelopardalis, Ceratotherium simum, Crocodilus niloticus*, etc.) nous a confirmé l'appartenance de la faune au Villafranchien.

La coexistence des trois Proboscidiens, Mastodonte, Stegodonte et Éléphant, nous a précisé qu'il s'agissait bien de la base de cet étage.

L'extrême abondance, enfin, du plus vieil Éléphant qui soit, *Archidiskodon africanavus* (Villafranchien inférieur) et la rareté, tant du Mastodonte et du Stégodonte (Pliocène et Villafranchien inférieur) que de l'*Archidiskodon Recki* (Villafranchien et Kamasien), nous permet de suggérer la possibilité de placer nos gisements, au sein du Villafranchien inférieur, entre ceux à *Archidiskodon africanavus*, Stégodonte et Mastodonte sans *Archidiskodon Recki* (Kaiso en Uganda, base du Villafranchien) et ceux à *Archidiskodon africanavus* présent mais rare et *Archidiskodon Recki* abondant sans Mastodonte ni Stégodonte (l'Omo en Abyssinie, sommet du Villafranchien inférieur).

Rappelons que cet ensemble de gisements de la région de Koro-Toro illustre le Villafranchien pour la première fois en Afrique Centrale et constitue, par suite, un précieux jalon entre les sites du Maghreb et ceux d'Afrique Orientale.

Une trentaine d'autres gisements, appartenant au moins à deux niveaux plus récents, nous ont livré de nombreux Vertébrés et Invertébrés qui nous permettent de lier en partie la faune villafranchienne à l'actuelle.

Le plus ancien de ces niveaux représente une période humide qui a préexisté à la grande phase de creusement du Bahr-el-Ghazal; nous y avons trouvé outre des Invertébrés, de très nombreux restes de Poissons (*Serranidæ*, *Siluridæ*) et quelques-uns de Reptiles et de Mammifères. Nous sommes à peu près persuadés que ce sont, en grande partie, des Poissons de ce niveau, abondants partout en surface dans le Djourab, le Borkou, l'Egueï et le Kanem, qui ont fait l'objet des études de Priem en 1914, de Pellegrin en 1920, de M. Arambourg en 1934 à la suite de la Mission Dalloni au Tibesti et de Joleaud en 1935; aucun de ces auteurs n'a pu leur fixer un âge, ne connaissant pas leur situation stratigraphique. Seul, Joleaud, dans son essai de chronologie des faunes quaternaires sahariennes, les a attribués au Mésolithique. Nous avons récolté ces Poissons en place, parfaitement situés relativement aux formations villafranchiennes sous-jacentes ainsi qu'aux terrains fossilifères plus récents et nous en avons, pour la première fois, le contexte mammalien. Bien que ne sachant pas encore quel âge donner exactement à ce niveau, il nous est tout de même possible de dire qu'il nous paraît bien antérieur au Mésolithique.

Le fond de la vallée du Bahr-el-Ghazal, occupé par une série de sables fluviatiles fins, souvent dorés, recouverts presque partout d'une couche de limon gris peu puissante, représente le dernier niveau; sables et limon contiennent, en effet, une faune de Vertébrés et d'Invertébrés, tous actuels, mais qu'on ne rencontre plus aujourd'hui à moins de 500 à 1 000 km au Sud. Parmi les Vertébrés, citons *Loxodonta africana* qui fait son apparition, *Hippopotamus amphibius* et *Phacochœrus africanus* abondants, *Giraffa camelopardalis*, etc. Nous avons récolté une mandibule humaine en place dans ce niveau.

Nous sommes donc en possession d'éléments de quatre faunes quaternaires (l'actuelle comptée) provenant d'un espace très restreint, puisque tous les points fossilifères se situent dans un rayon de 100 km autour de Koro-Toro (16e parallèle).

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) J. Abadie, J. Barbeau et Y. Coppens, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3328; Y. Coppens, *Actes du IVe Congrès Panafricain de Préhistoire*, Léopoldville, août 1959 (bibliographie) (sous presse).

(*Laboratoire de Paléontologie du Muséum*).

PALÉONTOLOGIE. — *Les Dinosaures vivaient en Basse-Provence au Maestrichtien (Bégudien).* Note (*) de MM. **Raymond Dughi** et **François Sirugue**, présentée par M. Roger Heim.

Pendant plus d'un siècle, on a cru que les restes de Dinosaures (ossements, fragments de coquilles d'œufs, très rares œufs entiers) des terrains fluvio-lacustres du golfe de Basse-Provence de Fallot étaient cantonnés dans les « grès et argiles à Reptiles » ou, selon la nomenclature récente, dans la partie inférieure du Rognacien de Caziot, considéré comme un équivalent du Danien. Dans une série de Notes (1), nous avons mis en évidence la présence abondante de ces restes, de bas en haut : 1° dans le Bégudien de Villot, au niveau des formations détritiques développées à l'Est du bassin d'Aix; 2° dans le Rognacien, y compris le calcaire de Rognac quand celui-ci contient des éléments détritiques; 3° dans la partie de l'ancien Vitrollien sous-jacente au marbre de Vitrolles et à son poudingue de base (poudingue de la Galante). Latéralement, les mêmes restes s'étendent très largement dans le bassin d'Aix, dans les synclinaux du Var, dans la chaîne des Baux : les os, souvent charriés, sont beaucoup plus fréquents dans les grès; les fragments de coquilles, appartenant à diverses sortes et très répandus dans les marnes et dans les grès, peuvent jouer le rôle de bons fossiles; les œufs entiers, rares dans les grès, sont présents dans les marnes, non en quelques gîtes seulement, mais partout où ces marnes répondent à d'anciennes plages sur lesquelles les pontes ont été noyées par des limons de crues. Les brèches elles-mêmes peuvent contenir des fragments de coquilles. Ces faits, appuyés par l'étude des Gastropodes, nous ont amenés à conclure à la nécessité : 1° d'élever la limite du Crétacé continental au-dessus du calcaire de Rognac; 2° de réunir le Bégudien, le Rognacien et le Vitrollien inférieur, en accord avec les suggestions déjà anciennes de Kilian, de de Grossouvre, de Denizot, en un Bégudo-Rognacien *sensu lato* (Maestrichtien-Danien) ou étage à Dinosaures et à *Lychnus*, distinct du Fuvélien par sa faune et son hydrographie, et à la base duquel survient ou débute une phase tectonique qui trace les linéaments des chaînes de Basse-Provence et fragmente le grand bassin fluvio-lacustre antérieur.

Aussi, en l'état actuel de la connaissance du terrain, est-il impossible de souscrire à l'opinion exprimée par S. Taxy-Fabre dans trois recensions récentes et consignée dans un tableau synoptique (2) : les Dinosaures apparaîtraient en Provence à la base du Rognacien qui inaugurerait un nouveau cycle de sédimentation lascustre.

Le Bégudien, équivalent du Maestrichtien supérieur (Haug) ou du Maestrichtien (Denizot), offre de vastes affleurements en Basse-Provence (3). Nous nous limiterons ici à ceux de la moitié orientale du Bassin d'Aix tel qu'il figure dans la feuille XXXII-44 de la Carte géologique de la France au 1/50 000e. Le type classique s'observe entre le Jas de Bassas et la Barque, le long de la R. N. 96 sur 3 km environ; c'est une alternance de grès fins, de marnes et de calcaires (Gastropodes, Chara, Clypéines), à deux niveaux de pisolithes, et dans laquelle dominent d'abord les grès, puis les calcaires. Le caractère détritique s'accentue dans la direction de Pourcieux et de Pourrières; à partir de Peynier et surtout de Trets, les calcaires disparaissent et l'ensemble des couches précédentes fait place à une alternance de grès fins ou grossiers, de marnes et de poudingues, riches en éléments venus des Maures, traversée de nombreux bancs de grosses pisolithes, passant à la base, au contact de l'Olympe et de l'Aurélien, à des grès massifs à stratification entrecroisée, et qui représente un empilement de deltas lacustres (subsidence) dont le sommet se situait au détroit créé par les

mouvements antébégudiens dans la région de Pourcieux, au Sud du bassin d'Ollières.

Ces terrains détritiques, loin d'être partout « azoïques », se sont révélés riches en restes de vertébrés à la suite de nos recherches, effectuées avec la collaboration de M. Morel, ingénieur. Sur de vastes surfaces, les grès sont criblés d'ossements de Dinosaures venus du Var, ordinairement brisés par charriage, et déposés à la faveur de la chute de compétence des cours d'eau dans un régime deltaïque. On peut voir au Musée d'Aix, parmi d'autres pièces (vertèbres, os longs, fragments de ceintures, etc.) provenant du Bégudien situé à l'Est de Trets, entre l'Arc d'une part, l'Olympe et l'Aurélien d'autre part, un humérus d'*Hypselosaurus priscus* presque complet et une extrémité de fémur d'une largeur maximale de plus de 30 cm, pour une épaisseur de 11 cm, nettement plus large que les fémurs d'*Hypselosaurus priscus* connus à ce jour. A elle seule cette dernière pièce montre que la faune dinosaurienne du Crétacé supérieur de Provence n'est pas entièrement connue; elle renouvelle la découverte faite en 1840 par Coquand dans le synclinal du Val (Var) de deux fémurs de « Mastodonte » (plus de 70 cm de longueur, plus de 25 cm de diamètre à l'apophyse) dans des grès identiques à ceux qui sont « au-dessous du village des Pennes, à Trets et à Mimet », autrement dit dans le Bégudien ([4]).

Nous rappellerons les débris d'*Hypselosaurus* trouvés par Collot dans les berges de l'Arc au Nord de Trets dans le Bégudien, et non dans le Rognacien comme il le croyait. Les mêmes grès nous ont livré récemment une Tortue entière de 34×29 cm, actuellement à l'étude et la mieux conservée des tortues découvertes dans le Bégudo-Rognacien.

Les marnes contiennent des fragments d'ossements et des myriades de fragments de coquilles d'œufs (route de Trets à Pourcieux, R. N. 7, route de Pourcieux à Rians). Une butte marneuse nous a permis de recueillir des ossements de *Rhabdodon*, accompagnés d'ossements et de nombreuses dents de Crocodiles, tous non charriés.

Antérieurement, nous avons fait connaître la présence de fragments de coquilles et d'œufs entiers dans la partie détritique du Bégudien de Puyloubier à Genty au Sud de Sainte-Victoire, ainsi que dans les brèches bégudiennes qui flanquent la haute chaîne de Genty à la Croix de Provence (dans ces puissantes brèches, non indiquées par la carte au 1/50 000e, M. Bastien a dernièrement découvert de nouvelles coquilles au-dessus de Saint-Antonin). Les œufs du Bégudien sont également présents à Riouffé, dans la terminaison périclinale du brachyanticlinal des Harmelins.

Il est donc prouvé et facilement vérifiable (des vérifications ont eu lieu ces derniers temps) que les Dinosauriens, les Crocodiliens et les Cheloniens ont vécu au Bégudien dans le bassin crétacé fluvio-lacustre de Basse-Provence, comme ils ont vécu au Maestrichtien en Belgique (Seeley) et en Espagne dans le bassin de Tremp (A. F. de Lapparent et E. Aguirre), et leur apparition est sans doute liée aux mouvements antébégudiens.

Désormais la « stérilité » ne suffira pas à distinguer le Bégudien détritique des grès et argiles à Reptiles en l'absence de formations calcaires et de pisolithes abondantes; comme nous l'avons proposé, on devra faire appel aux coquilles d'œufs qui lui sont spéciales.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 707 et 907; 246, 1958, p. 2271 et 2386; 248, 1959, p. 272; 249, 1959, p. 2370; *C. R. Congrès Sociétés Savantes*, Aix, 1958, p. 183.

(2) *C. R. Congrès Sociétés Savantes*, Dijon, 1959, *Colloque sur le Crétacé supérieur français*, p. 173 et 848; *Ann. Paléont.*, 45, 1959, p. 70.

(3) L. Collot, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 19, 1890, p. 39; S. Fabre-Taxy, S. Gueirard et G. Lebeault, *Trav. Lab. Géol. Fac. Sc. Aix-Marseille*, 6, 1959, p. 265.

(4) H. Coquand, *Cours de Géologie*, Aix, 1840, p. 210. *Voir* A. F. de Lapparent, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 40, n° 198, 1938, p. 25. Répelin (*Comptes rendus*, 161, 1916, p. 213) a signalé des débris d'œufs de Reptiles dans le Maestrichtien de la Sainte-Baume.

(*Musée d'Histoire naturelle, Aix-en-Provence.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouveau type de cytodiérèse de la cellule cénocytique observé chez une Algue verte filamenteuse.* Note (*) de M. **Sigurdur Jónsson**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans une cellule plurinucléée un rapport manifeste peut exister entre le processus du cloisonnement cellulaire et la division des noyaux. Un nombre restreint de ces derniers est impliqué dans le phénomène, à la suite d'une migration nucléaire tout à fait caractéristique. En même temps des vacuoles apparaissent.

On admet en général depuis les observations classiques de Hugo von Mohl sur la *Cladophora glomerata* (1835) que le processus de cloisonnement cellulaire, chez toutes les Algues formées d'articles plurinucléés, se déroule indépendamment de celui des divisions nucléaires. Cependant N. Wille (1900) [1] avait observé chez l'*Acrosiphonia hamulosa* (Algue verte cloisonnée, cénocytique), des migrations nucléaires vers la zone de cloisonnement laissant suggérer un rapport entre la division cellulaire et la division nucléaire. Nous avons repris ce problème sur l'*Acrosiphonia spinescens* (Kütz.) Kjellm.

En effet, en recherchant longuement des mitoses végétatives chez cette espèce, nous avons été frappé, contrairement à ce qui se passe chez *Cladophora*, par l'absence totale de divisions nucléaires dans les cellules végétatives même chez les jeunes individus en voie de développement. Or ce comportement apparemment aberrant des divisions nucléaires tient précisément au fait que les noyaux ne se divisent que juste avant l'édification de la cloison transversale. Chez l'*Acrosiphonia spinescens* ce cloisonnement s'opère soit dans une cellule terminale, en donnant deux cellules-filles d'importance très inégale, soit dans une cellule intercalaire en produisant deux cellules-filles sensiblement égales, soit dans un rameau naissant le plus souvent au niveau de la cellule génératrice.

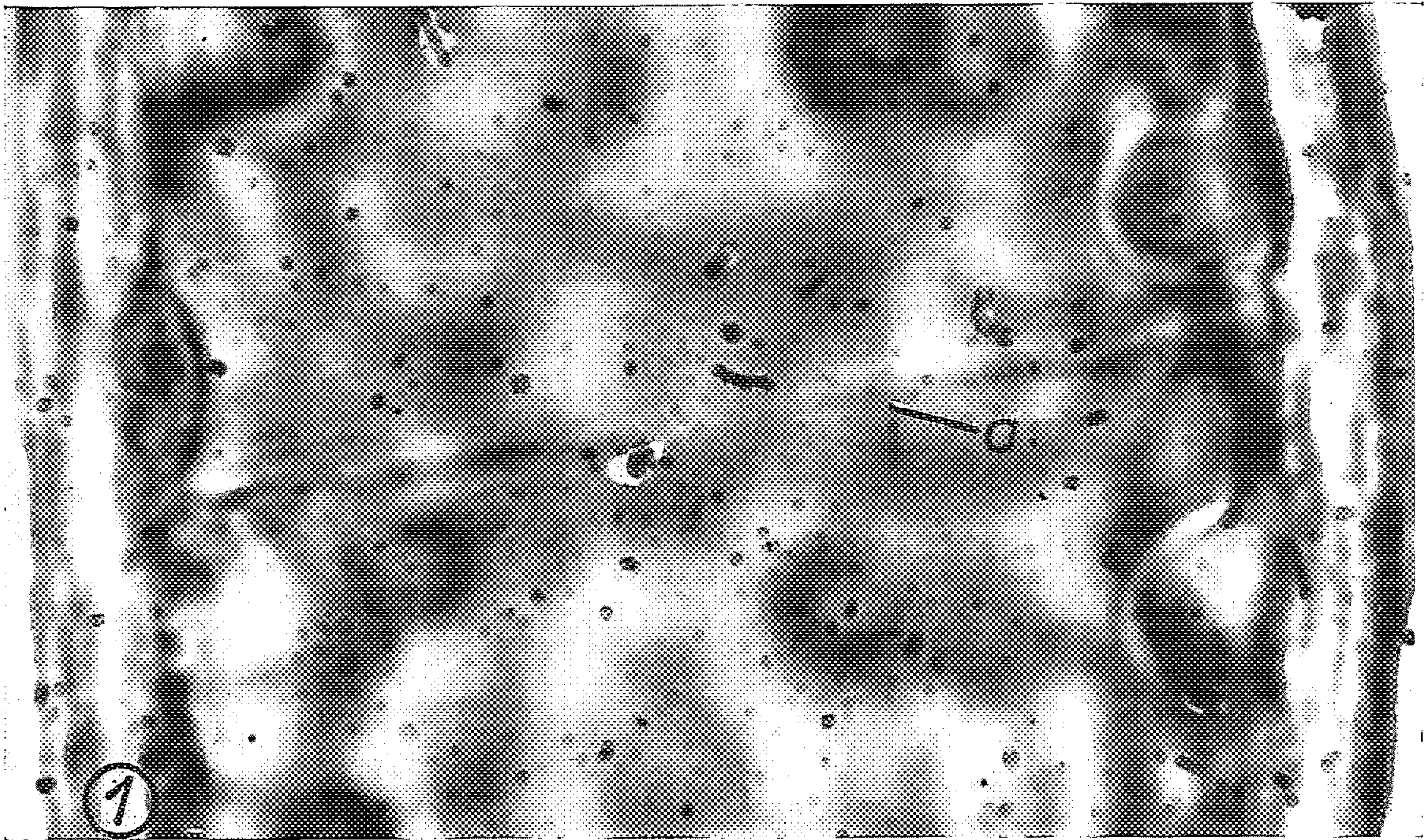
Le processus mis en cause comporte quelques épisodes tout à fait remarquables qui l'éloignent nettement du mode de division du type classique pour la cellule plurinucléée.

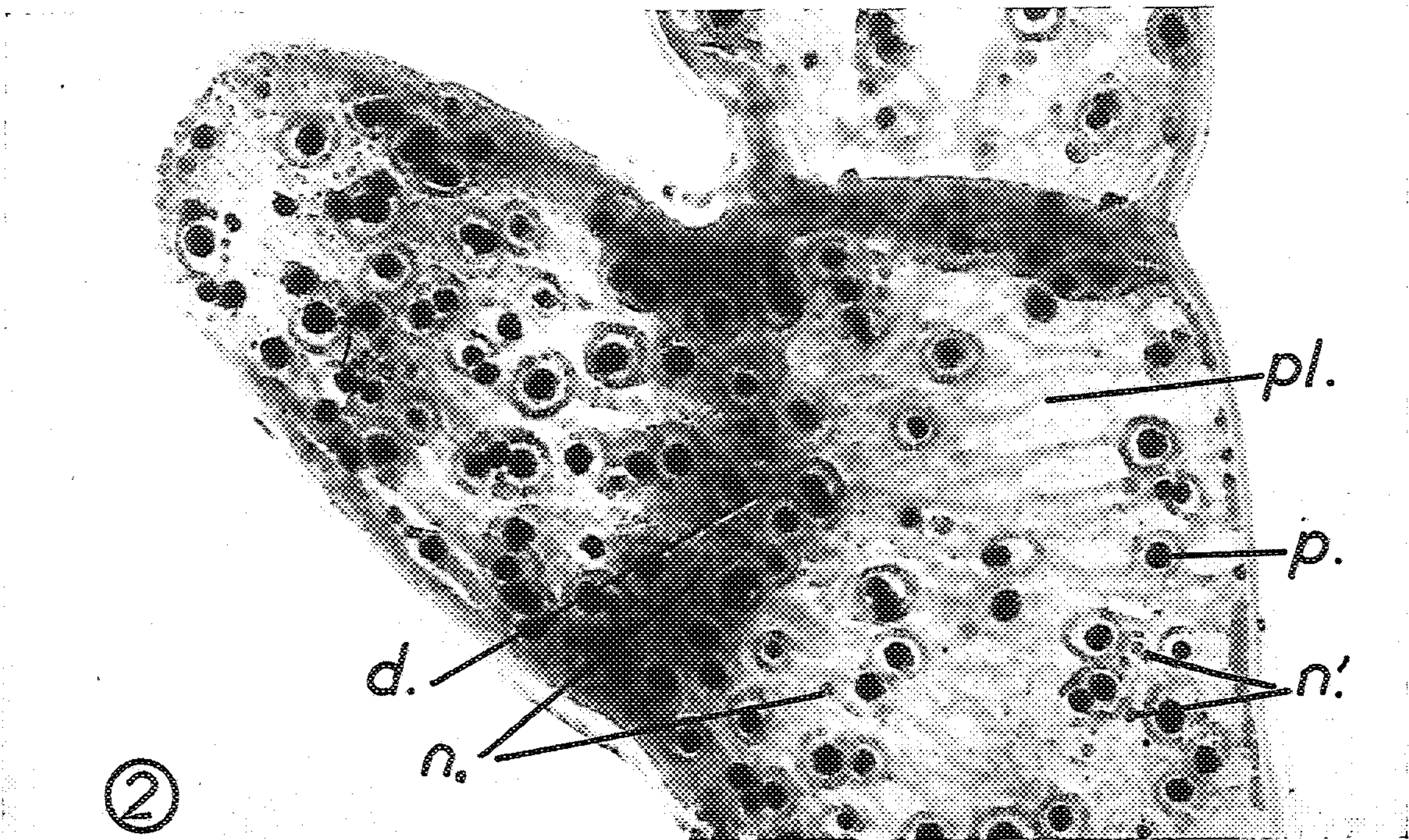
1° Apparition à la face interne du cytoplasme et à l'emplacement de la future cloison d'un anneau mince incolore, animé sur le vivant de mouvements vibratoires (photographie 1).

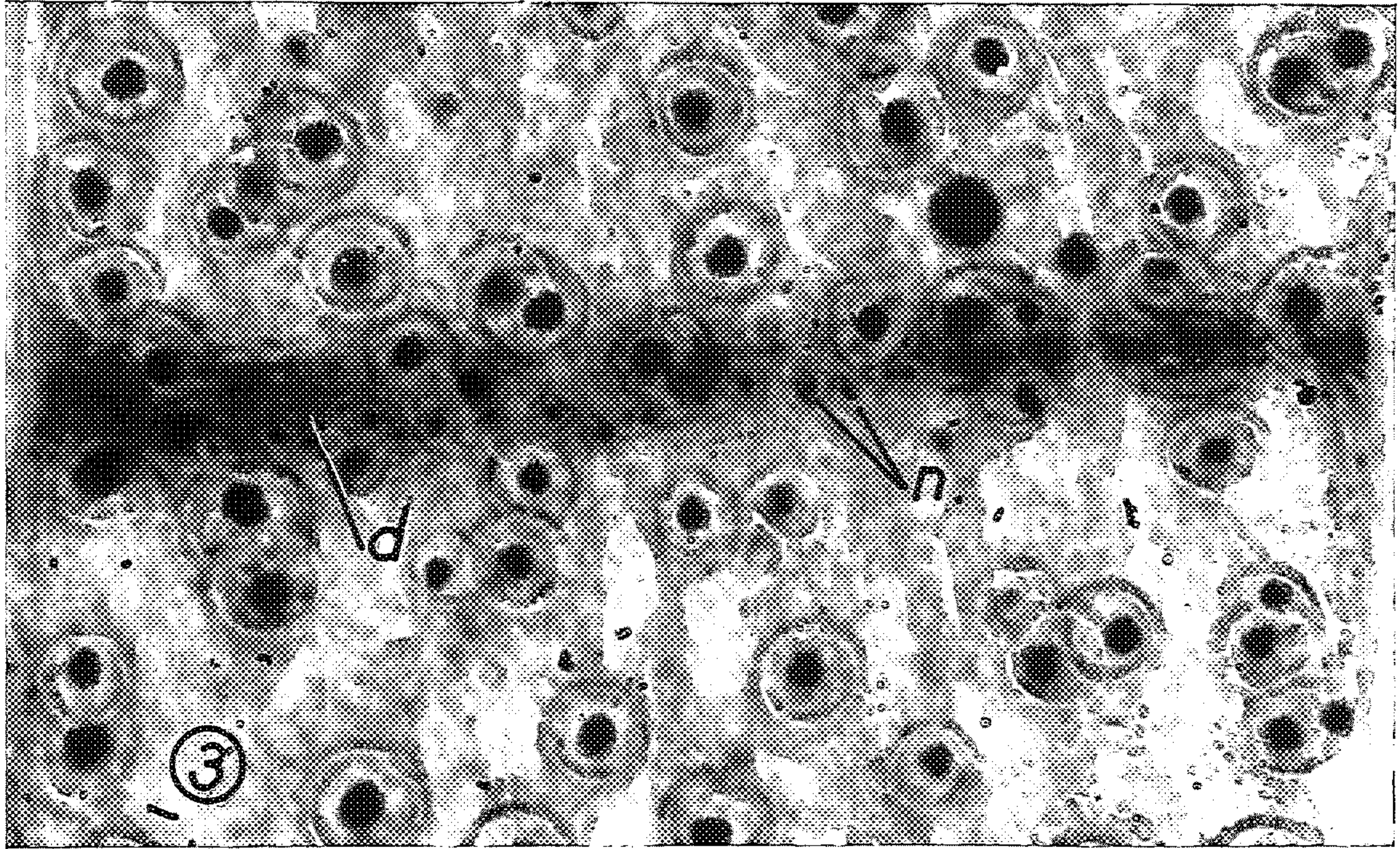
Explication des photographies.

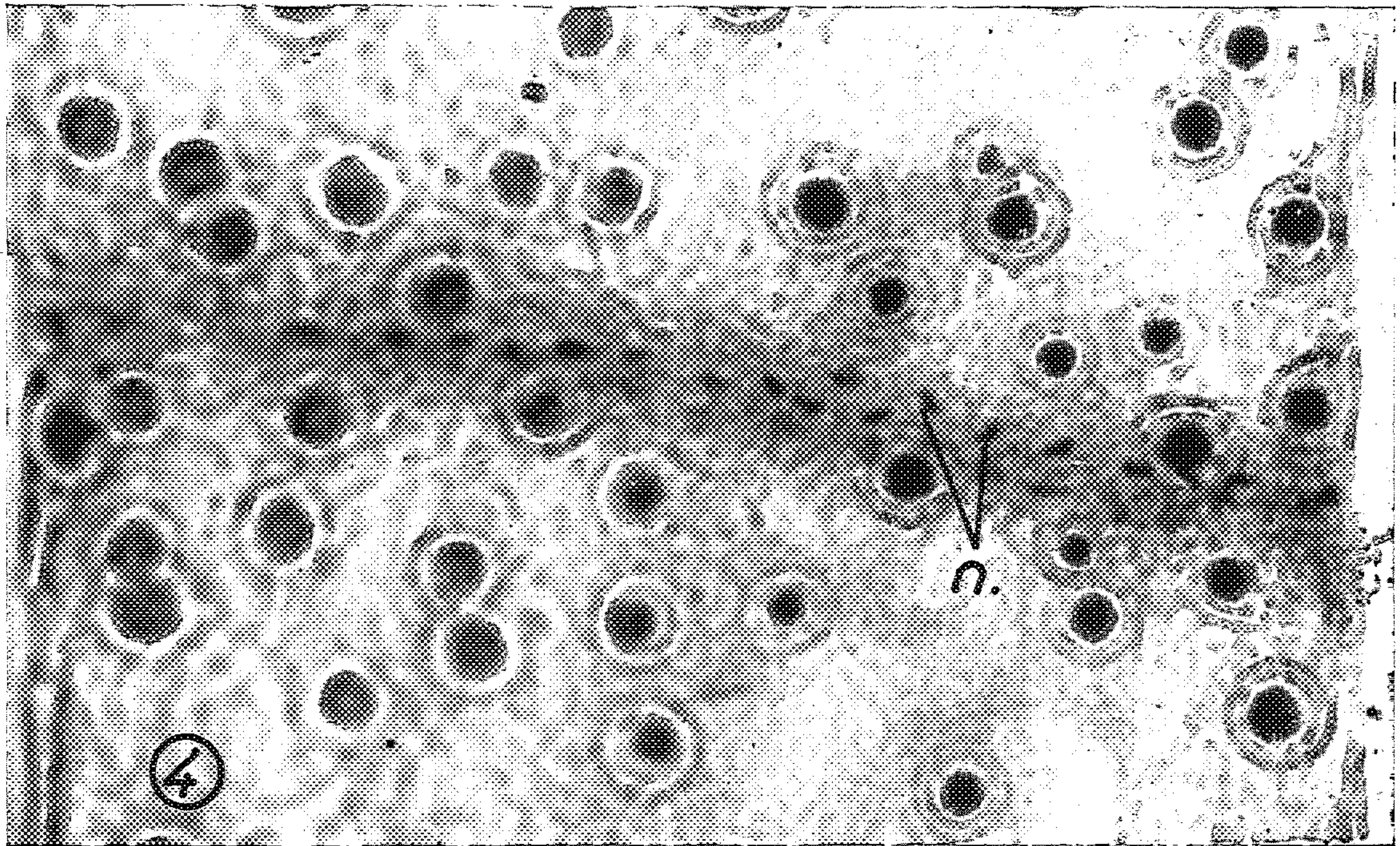
Photographie 1. — Détail d'une cellule intercalaire, observée *in vivo* et montrant l'anneau cytoplasmique (*a*) premier indice du cloisonnement.

Photographie 2. — Portion supérieure d'une cellule intercalaire avec un rameau naissant. Noter : le fort courant cytoplasmique (matérialisé par l'étirement du plaste (*pl.*), la condensation du cytoplasme en disque (*d*) et l'affluence des noyaux les plus proches (*n* qui s'y disposent; *n'*, noyaux ne participant pas à la migration. Pyrénoïde : *p*. Matérie) fixé au mélange de Karpetschenko et coloré à l'hématoxyline ferrique.


a
1


pl.
p.
n.'
d.
n.
2


d
n
3


n.
4

Photographie 3. — Fragment d'une cellule intercalaire au niveau du cloisonnement montrant le bourrelet cytoplasmique discoïde (*d*) et la disposition presque linéaire des noyaux émigrés encore au repos (*n*). On note l'absence presque totale des noyaux au voisinage du disque cytoplasmique. Matériel fixé et coloré comme dans le cas précédent.

Photographie 4. — Portion d'une cellule intercalaire au niveau du cloisonnement montrant, outre l'anneau cytoplasmique, la division simultanée des noyaux (*n*). Ceux-ci sont tous en métaphase : vue de profil. Matériel fixé et coloré comme dans les cas précédents. (Diamètre des cellules environ 110 μ.)

2° Établissement de courants cytoplasmiques confluant vers l'anneau formant à ce niveau d'abord un bourrelet cytoplasmique dense puis progressivement un disque transversal (photographie 2).

Bipartition concomitante de la grande vacuole centrale et apparition dans le disque cytoplasmique de petites vacuoles à suc concentré, colorable par le bleu de crésyle.

3° Déplacement par les courants cytoplasmiques des noyaux quiescents situés des deux côtés et à proximité de la zone de cloisonnement. Les noyaux les plus éloignés, vers les deux extrémités de la cellule, restent sur place (photographie 2).

4° Alignement des noyaux quiescents en chapelets à la périphérie du disque cytoplasmique, et disposition du plaste en anneau non perforé à ce niveau (photographie 3).

5° Division absolument synchrone des noyaux situés sur le disque tandis que les noyaux les plus éloignés demeurent quiescents (photographie 4).

6° Élaboration centripète du diaphragme qui se ferme finalement, puis redistribution des noyaux-fils dans les deux cellules-filles.

Ce mode de division diffère donc du type courant par le phénomène particulier de migration d'une partie des noyaux, lesquels sont les seuls à subir la mitose, contrairement au cas général où tous les noyaux se divisent simultanément. De plus, les divisions nucléaires se déroulent juste avant la division cellulaire. Or, dans le cas général, ces deux phénomènes sont nettement décalés.

Malgré la disposition régulière des noyaux et le synchronisme des divisions nucléaires, la nouvelle cloison ne semble pas d'origine fusoriale, comme le phragmoplaste chez certaines Algues et chez les Végétaux Supérieurs. Il est néanmoins curieux de constater, au cours de ce processus, la naissance de vacuoles (système ergastoplasmique), phénomène rappelant l'apparition des vacuoles considérées pectiques et mises en évidence par la microscopie électronique lors de la cytodiérèse des Plantes Supérieures ([2]).

Un rapprochement est par contre possible entre ce mode particulier de division et celui observé dans les cellules uninucléées chez certaines Algues (*Ulothrix* par exemple) où il n'y a pas formation de phragmoplaste mais où le processus de cloisonnement succède effectivement de près à la division nucléaire.

Ces résultats, contrairement à une idée généralement admise, permettent de conclure dans ce cas à un *rapport évident entre la division nucléaire d'une cellule plurinucléée et sa division cellulaire.*

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) N. Wille, *Bot. Z.*, 81, 1900, p. 238-239.

(2) R. Buvat et A. Puissant, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 233.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude, par chromatographie en phase gazeuse, des paraffines et des alcools à longue chaîne de la cire cuticulaire des pommes.* Note (*) de M. **Paul Mazliak**, présentée par M. Raoul Combes.

Une méthode a été mise au point, permettant de séparer les paraffines et les alcools au cours d'une chromatographie sur alumine de l'insaponifiable des cires de pommes. La chromatographie en phase gazeuse permet de déceler tous les hydrocarbures normaux à nombre impair d'atomes de carbone de C_{23} à C_{33} et tous les alcools aliphatiques pairs de C_{16} à C_{34}.

Jusqu'à présent, les composés aliphatiques à longue chaîne, non acides, composant les cires végétales, n'ont été étudiés que par les techniques suivantes : diffraction des rayons X [Chibnall et coll. ([1]), Kreger ([2])], chromatographie d'adsorption [Cole ([3])], distillation fractionnée [Murray et Schonfeld ([4])]. La chromatographie en phase gazeuse offre des possibilités nouvelles pour l'étude de ces composés; la méthode, appliquée aux cires de pommes, se recommande par sa simplicité, par le peu de matière exigé pour l'analyse et par la précision des résultats.

Tableau I.

Hydrocarbures de la cire de pommes.

Hydrocarbures.	Nombres d'atomes de carbone.	$\log V'_R$ du témoin.	Corps reconnus dans la cire de pommes.	$\log V'_R$ mesuré.	Pourcentages dans la cire.
Eicosane	C_{20}	0	–	–	–
Docosane	C_{22}	0,15	–	–	–
Tricosane	C_{23}	0,27 (calculé)	Tricosane	0,25	Traces
Tétracosane	C_{24}	0,37 »	–	–	–
Pentacosane	C_{25}	0,48 »	Pentacosane	0,47	Traces
Hexacosane	C_{26}	0,60	–	–	–
Heptacosane	C_{27}	0,69 (calculé)	Heptacosane	0,68	0,5 %
Octacosane	C_{28}	0,81	–	–	–
Nonacosane	C_{29}	0,95 (calculé)	Nonacosane	0,91	99,0 %
Triacontane	C_{30}	1,02	–	–	–
Hentriacontane	C_{31}	1,13 (calculé)	Hentriacontane	1,12	Traces
Tritriacontane	C_{33}	1,33 »	Tritriacontane	1,33	»

Après extraction et saponification de la cire de six pommes, selon les techniques précédemment décrites ([5]), l'« insaponifiable » (400 mg environ) est repris par le minimum d'éther de pétrole et versé sur une colonne d'alumine pour chromatographie (Péchiney CBL 1, éprouvée de force 1 selon Brockman). La colonne d'alumine, montée dans l'éther de pétrole anhydre, a 25 cm de hauteur et 2,5 cm de diamètre. Une première élution faite par 300 ml d'éther de pétrole léger (t_e : 35-50° C) permet de recueillir la *fraction paraffinique.*

L'élution est poursuivie par le mélange méthanol-éther de pétrole (3/100e en volumes). On observe alors la descente d'une bande jaune le long de la colonne. Nous avons vérifié que pendant la migration de cette bande jaune, rien n'est élué par la phase mobile. Quand la bande jaune

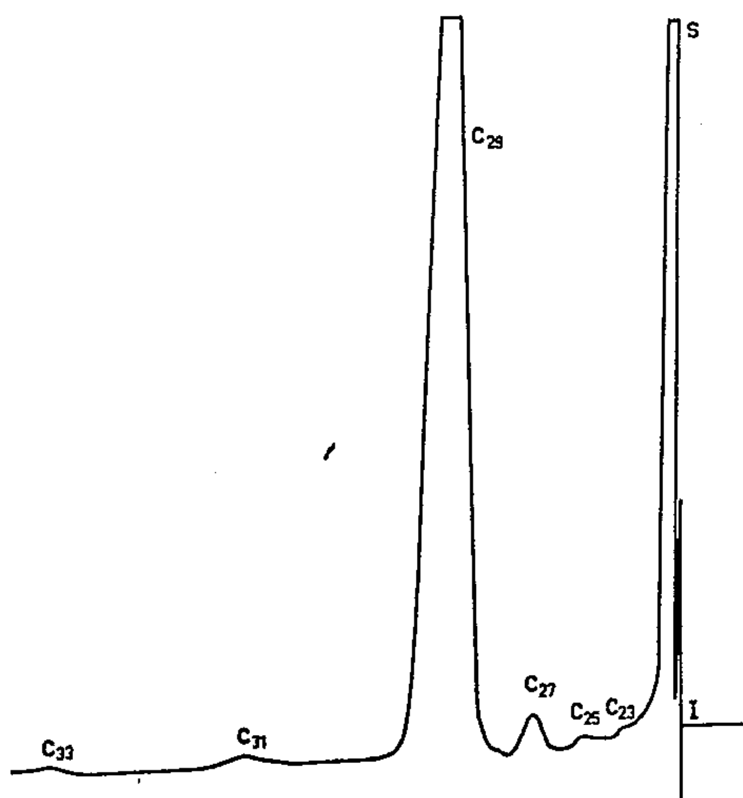


Fig. 1. — Chromatogramme des paraffines de la cire des pommes Stayman Winesap (I, injection; S, solvant).

arrive à 1 cm du bas de la colonne, on la recueille par élution avec 150 ml du mélange méthanol-éther de pétrole; on récupère ainsi la *fraction alcoolique.*

Les deux fractions sont analysées par chromatographie en phase gazeuse dans des conditions différentes pour les alcools et pour les paraffines.

Les hydrocarbures sont chromatographiés sur une colonne de silicone

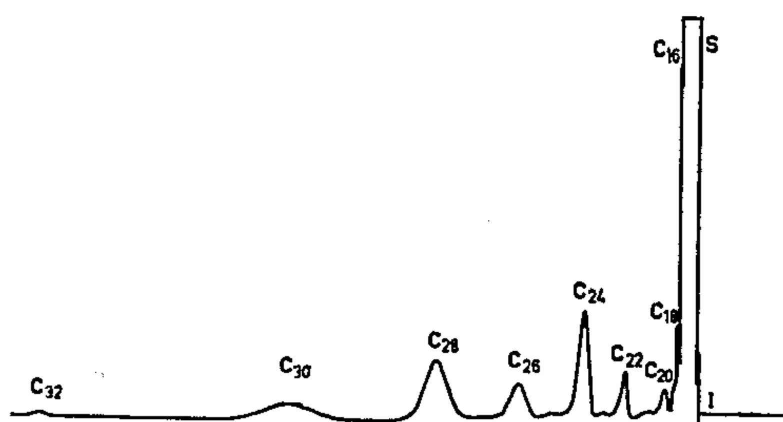


Fig. 2. — Chromatogramme des alcools de la cire des pommes Calville Blanc (I, injection; S, solvant).

710 de 2 m de longueur et 4 mm de diamètre intérieur, chauffée à 300° C, parcourue par un courant d'hélium entrant dans la colonne sous une pression de 530 g/cm² et sortant à la pression atmosphérique (débit du gaz : 3 l/h). La courbe d'étalonnage est établie grâce aux volumes de rétention relatifs (V'_R) de corps purs témoins, le V'_R de l'eicosane ayant été pris comme unité. La figure 1 représente un chromatogramme de la fraction paraffinique de la cire des pommes. Les résultats obtenus ont été consignés dans le tableau I.

On note que la fraction paraffinique de la cire de pommes est constituée de *n-nonacosane* à peu près pur; nous avions déjà mis ce fait en évidence par étude du spectre de diffraction aux rayons X ([6]).

Les alcools aliphatiques sont chromatographiés sur la même colonne de silicone 710 chauffée à 300° C et parcourue par un courant d'hélium entrant dans la colonne sous une pression de 1040 g/cm² et sortant à la pression atmosphérique (débit du gaz : 6,5 l/h). Les résultats obtenus, le V'_R de l'octadécanol ayant été pris pour unité, sont inclus dans le tableau II.

TABLEAU II.

Alcools de la cire de pommes.

Alcools présents dans la cire des pommes.	Nombre d'atomes de carbone.	log V'_R du témoin pur.	log V'_R mesuré.	Pourcentages dans la cire
Hexadécanol (ou alcool cétylique)...	C_{16}	−0,24	−0,24	Traces
Octadécanol......................	C_{18}	0	0	»
Eicosanol........................	C_{20}	0,24	0,24	»
Docosanol........................	C_{22}	0,41 (calculé)	0,44	2,0%
Tétracosanol.....................	C_{24}	0,62	0,64	17,2%
Hexacosanol (ou alcool cérylique)...	C_{26}	0,84	0,84	37,0%
Octacosanol......................	C_{28}	1,05 (calculé)	1,04	34,0%
Triacontanol.....................	C_{30}	1,26 »	1,24	9,6%
Dotriacontanol...................	C_{32}	1,58 »	1,58	Traces
Tétratriacontanol................	C_{34}	1,65 »	1,65	»

La figure 2 représente un chromatogramme de la fraction alcoolique. Cette méthode d'analyse nous a fourni des chromatogrammes identiques pour la cire cuticulaire des pommes Stayman Winesap et Calville Blanc, que les fruits soient sains ou atteints par l'échaudure. Les résultats obtenus confirment et complètent ceux de Chibnall et coll ([7]). Cette micro-méthode quantitative permet de suivre l'évolution des pourcentages relatifs des divers alcools, au cours de la maturation du fruit. Elle peut enfin être appliquée aux « huiles » (ou cires liquides), de la cuticule des pommes et fournit alors des résultats nouveaux très intéressants. Ces recherches sont actuellement en cours.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

([1]) A. C. CHIBNALL, S. H. PIPER, A. POLLARD, E. F. WILLIAMS et P. N. SAHAI, *Biochem. J.*, 28, 1934, p. 2189-2208.

([2]) D. R. KREGER, *Rec. Trav. Bot. néerl.*, 41, 1948, p. 602-736.

([3]) L. J. N. COLE, *Diss. Abstr.*, 16, 1956, p. 1570-1571.

([4]) K. E. MURRAY et R. SCHONFELD, *Austr. J. Chem.*, 8, 1955, p. 424-431.

([5]) P. MAZLIAK, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3368.

([6]) P. MAZLIAK, *Bull. Soc. Fr. de Phys. Veg.*, 5, 1959, p. 202-203.

([7]) A. C. CHIBNALL, S. H. PIPER, A. POLLARD, J. A. B. SMITH et E. F. WILLIAMS, *Biochem. J.*, 25, 1931, p. 2095-2110.

(Laboratoire de Biologie végétale, Station du Froid, Bellevue, C. N. R. S.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Progrès dans la technique de séparation et l'étude de la fraction neutre des substances de croissance des graines de Maïs immatures.* Note de MM. **Gildas Beauchesne** et **Jean-Pierre Jouanneau**, présentée par M. Raoul Combes.

En filtrant un extrait de Maïs immature sur un seul lit de deux échangeurs forts soigneusement mélangés, l'un acide, l'autre basique, on évite les perturbations qui résulteraient de fortes variations de pH, et l'on peut isoler plusieurs fractions actives sur la croissance, dont l'une neutre, contient des corps actifs sur la division et sur le grandissement cellulaire.

Selon la technique des travaux antérieurs ([1]), un extrait de Maïs immature (lait de Maïs), de la variété sucrée « Golden Bantham », conservé à l'alcool à 50 %, était fractionné en ses constituants organiques à l'aide d'échangeurs d'ions acides et basiques employés successivement.

Trois fractions ont été ainsi obtenues :

1° une fraction basique, étudiée par ailleurs, favorisant la division cellulaire des tissus de moelle de Tabac;

2° une fraction acide contenant des auxines acides agissant surtout sur le grandissement cellulaire des tissus de moelle de Tabac;

3° une fraction neutre manifestant également une activité de division cellulaire sur la moelle de Tabac. Cette fraction neutre étudiée à l'aide du test mésocotyle de Nitsch ([2]) montre de plus une activité intense sur ce test d'élongation cellulaire. On crut que l'activité sur le test mésocotyle décelée dans la fraction neutre s'expliquait par une saturation trop rapide des échangeurs, qui ne retenaient pas toutes les auxines. Pour cette vérification, sur une colonne d'échangeur basique fort, « Dowex 21 K », préparée par de la soude normale et rincée jusqu'à neutralité, on verse 2 l de la fraction neutre alcoolique correspondant à 1 l de lait de Maïs brut. Le filtrat et l'éluat de cette colonne ont été chromatographiés dans le solvant isopropanol-eau (80 : 20). Dans l'éluat, aucune zone d'activité n'a été décelée par le test mésocotyle. Le filtrat a montré une zone d'activité au R_f 0,8-0,9. On peut remarquer que, dans le solvant indiqué, cette zone d'activité correspond à la position de l'indolacétate d'éthyle, mais il ne peut être ici question de ce corps.

Toutefois, la technique utilisant des lits successifs d'échangeurs forts, n'était pas sans présenter quelques inconvénients, particulièrement celui d'amener de sévères changements de pH dans l'extrait traité de cette manière. Les substances fragiles pouvaient être détruites partiellement ou totalement au cours de ce traitement.

Pour éviter ces inconvénients, une modification de la technique de séparation a été introduite. Un lit d'échangeurs forts « IR 120 » et « Dowex 2 » est préparé. Les échangeurs sont d'abord traités séparément : « IR 120 »

par HCl à 10 %, et « Dowex 2 » par NaOH à 4 %, rincés puis mélangés intimement.

Un extrait de Maïs alcoolique à 50 % filtré sur un tel lit mélangé ne subit plus aucun changement de pH. Le filtrat constitue la fraction neutre.

L'élution des substances fixées peut être faite soit en une seule élution, soit en deux élutions, mais toujours sans avoir besoin de séparer les échangeurs. Dans le premier cas, on utilise du bicarbonate d'ammonium à saturation.

L'élution en deux fois se fait en utilisant :

1° une solution d'ammoniaque 2 N;

2° le bicarbonate d'ammonium à saturation.

Un fractionnement des éluats au bicarbonate à l'aide d'une colonne d'échangeurs acides « IR 120 », sépare acides aminés et acides organiques.

La première méthode de l'élution globale fractionne le lait de Maïs en trois groupes :

la fraction neutre (filtrat du lit mélangé);

— fraction basique séparée de l'éluat NH_4HCO_3 par « IR 120 »;

— fraction acide.

La seconde méthode d'élution sélective permet d'obtenir quatre groupes :

— fraction neutre (filtrat du lit mélangé);

— fraction basique (éluat ammoniacal);

— fraction acides aminés neutres et acides, séparés de l'éluat NH_4HCO_3 par « IR 120 ».

— et fraction acide.

L'activité des groupes basique et neutre en ce qui concerne l'activité de division cellulaire, semble rester identique à ce qu'on obtenait avec la technique d'échangeurs séparés et successifs. Mais des activités auxiniques qui n'apparaissaient pas dans la technique d'échangeurs séparés, se révèlent non seulement dans les fractions acides mais aussi dans les fractions basiques et dans la fraction neutre. Des études sont en cours sur ce point.

L'efficacité de la nouvelle technique en lit d'échangeurs mélangés a été contrôlée comme suit. En même temps, on a vérifié que la présence dans l'extrait de Maïs de la substance d'élongation décelée dans la fraction neutre en chromatographie isopropanol-eau dans les recherches précédentes au R_f 0,8-0,9, n'était pas due à un artefact :

50 ml de lait de Maïs aqueux non traité par l'alcool sont dialysés en chambre froide pendant 48 h contre 1000 ml d'eau, pour éliminer les grosses protéines et l'amidon. Des recherches antérieures ont montré en effet que les substances actives traversaient les membranes de dialyse. Dans le cas présent du boyau cellulosique « Viscora SS 65 » a été utilisé pour cette opération.

Le dialysat est traité par un lit d'échangeurs mélangés. La chromatographie de la fraction neutre provenant du filtrat de la colonne d'échan-

geur révèle la présence, outre de sucres réducteurs, de deux substances actives sur le test mésocotyle de Nitsch, l'une au R_f 0,1-0,3, l'autre au R_f 0,80-0,90. L'activité décelée au R_f 0,1-0,3 correspond à une zone où la réaction de Salkowski fait apparaître une coloration se rapprochant de celle de l'acide indolacétique, mais cette réaction fait défaut au R_f 0,80-0,90.

Pour vérifier si la colonne d'échangeurs n'avait pas été saturée, et avait, de ce fait, laissé filtrer tout ou une partie de l'acide indolacétique et ses esters, une solution à 100 μg/ml d'acide indolacétique est versée alors sur la colonne : or, tout l'acide indolacétique est fixé. Les corps qui ont traversé la colonne d'échangeurs et qui apparaissent sur les chromatogrammes de la fraction neutre, ne peuvent donc être ni l'acide indolacétique libre, ni des composés simples de ce corps comme les esters ou le nitrile. Il a été vérifié, en effet, que l'indolacétate d'éthyle et l'acide indolacétique ajoutés à l'extrait de Maïs alcoolique traité par un lit d'échangeurs forts mélangés n'apparaissaient pas dans la fraction neutre.

Conclusions. — L'extrait de Maïs, traité par un seul lit d'échangeurs forts mélangés n'est plus soumis à des variations de pH risquant de dénaturer ou de détruire certaines substances fragiles.

On retrouve dans les différentes fractions des activités indécelables avec la technique d'échangeurs séparés. On peut faire une élution sélective donnant quatre fractions :

— bases et acides aminés à tendance basique et bases puriques;

— acides aminés acides et neutres à tendance acide;

— acides organiques, dont les indolacides et probablement les fractions acides des bases puriques;

— fraction neutre, contenant outre des sucres réducteurs, des composés peut-être indoliques mais de formule complexe, des corps donnant les réactions et le spectre en ultraviolet des purines et pyrimidines.

On peut déceler dans toutes les fractions une activité d'élongation cellulaire sur le test mésocotyle. L'activité de division cellulaire est surtout manifestée par les fractions basiques et neutres. Il reste un doute sur l'activité de division cellulaire de la fraction acide.

(1) G. Beauchesne, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 112.
(2) J. P. Nitsch et C. Nitsch, *Plant Physiol.*, 31, 1956, p. 94.

(*Laboratoire du Phytotron, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Transformation physiologique des stolons chez le* Stachys silvatica *L., action de la lumière.* Note (*) de Mme **Évelyne Pfirsch**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les stolons souterrains se transforment sous l'action de la lumière (même d'intensité faible et de photopériode indifférente) en stolons aériens. L'organe souterrain acquiert un comportement physiologique très voisin de celui du stolon aérien : capacité de croître en stolon de façon autonome; toutefois il exige au début le jour long pour réaliser la croissance horizontale.

Nous avons fait précédemment ([1]) la comparaison physiologique des deux types de stolons de *Stachys silvatica*, les uns souterrains [rameaux rampants souterrains de Maige ([3]), stolons hypogés de Briquet ([1]), drageons de Chouard ([2])], les autres aériens (rameaux rampants aériens de Maige, stolons épigés de Briquet, stolons de Chouard). Nous avons montré que les premiers sont sous l'influence corrélative de la plante mère et se dressent après rupture des liens avec celle-ci; les autres, au contraire, sont capables de prolonger leur croissance de stolon de façon autonome.

On observe fréquemment dans la nature sur des stolons souterrains s'échappant du sol, le passage graduel à l'aspect aérien, fait déjà cité par Maige et Royer ([5]). Nous avons reproduit artificiellement cette transformation en étudiant l'influence de divers éclairements et à diverses photopériodes et étudié également ces stolons au point de vue physiologique.

1. *Conditions de la métamorphose.* — Des pieds de *Stachys silvatica* portant des stolons souterrains de différentes longueurs sont plantés en pots et placés en divers éclairages. Les stolons sont exposés à la lumière sur 5 cm environ. L'expérience montre que des stolons longs (30 cm) exposés sur toute la longueur se comportent de la même façon que si l'on expose les cinq derniers centimètres : 1 à 2 jours après admission à la lumière, l'extrémité en croissance se colore; des entre-nœuds plus courts se forment; les feuilles se développent et deviennent épinastiques, la dernière paire formée couvrant le bourgeon terminal. Après trois nouveaux nœuds l'aspect morphologique est celui du stolon aérien.

Conditions d'éclairement.	Stolons en expérience	Métamorphoses.	Pertes par dessiccation.
Jour naturel *long* (16 h), environ, 30 000 lx...	112	106	6
» *court* (8 h) » 30 000 lx...	115	92	23
Lumière artificielle, jour *long* (16 h) environ 6 000 lx.	56	51	5
Lumière artificielle, jour *court* (8 h), environ 5 000 lx.	56	45	11
Lumière artificielle, jour *continu*, environ 2 000 lx.	30	28	2

Cette métamorphose morphologique se réalise donc en lumières d'intensités très variables et en photopériodes très différentes.

2. *Croissance des stolons transformés mis en bouture.* — Nous référant aux résultats obtenus ([4]) par l'action de deux photopériodes différentes, croissance horizontale en jour long, redressement en jour court, nous avons étudié le comportement des stolons métamorphosés bouturés en de telles conditions.

Boutures en jour long de 16 h.

Lieu de métamorphose.	Stolons en expérience.	Croissance horizontale.	Redressement.	Perte par dessiccation.
Récoltés dans la nature	33	28	-	5
Jour naturel *long*	13	12	1	-
» *court*	21	19	-	2
Lumière artificielle, jour *long*	25	24	-	1
» » *court*	6	6	-	-
» » *continu*	8	6	-	2
TOTAL	106	95	1	10

Boutures en jour court de 8 h.

Lieu de métamorphose.	Stolons en expérience.	Croissance horizontale.	Redressement.	Perte par dessiccation.
Récoltés dans la nature	56	-	53	3
Jour naturel *long*	30	-	29	1
» *court*	44	1	36	7
Lumière artificielle, jour *long*	9	-	7	2
» » *court*	13	-	11	2
TOTAL	152	1	136	15

Le comportement de ces stolons morphologiquement métamorphosés nous montre donc également une transformation physiologique : leur réponse est comparable à celle des stolons aériens autonomes en jour long et redressés par l'action du jour court.

3. *Rôle de la photopériode.* — Nous avons montré ([4]) que l'arrêt de la croissance horizontale du stolon aérien est dû à l'action immédiate du jour court s'il peut être perçu par les jeunes feuilles. Nous cherchons donc à retrouver cette propriété chez nos stolons métamorphosés en leur appliquant la méthode d'ablation des feuilles venant de s'épanouir.

Stolons défoliés en jour court.

Lieu de métamorphose.	Stolons en expérience.	Croissance dressée.	Perte par dessiccation.
Récoltés dans la nature	18	15	3
Jour naturel *long*	35	29	6
Lumière artificielle, jour *continu*	13	10	3
TOTAL	66	54	12

Stolons défoliés en jour long.

Lieu de métamorphose.	Stolons en expérience.	Croissance dressée.	Perte par dessiccation.
Récoltés dans la nature	39	35	4
Jour naturel *long*	30	27	3
Lumière artificielle, jour *long*	18	13	5
» » *court*	8	6	2
» » *continu*	7	7	–
TOTAL	102	88	14

Dans cette dernière expérience ce n'est évidemment que par renouvellement périodique de la défoliation (tous les cinq jours environ), qu'on obtient la croissance dressée. Si après formation de 3-4 entre-nœuds (2,5 cm de longueur totale) on laisse s'épanouir les nouvelles feuilles formées, on observe le retour à l'horizontale (82 stolons sur 88, les six autres restant obliques et ne rejoignant que plus tard la position horizontale).

Ce fait confirme donc que la croissance horizontale autonome (c'est-à-dire indépendante de toute influence corrélative) exige la photopériode longue et la présence de feuilles pour la percevoir.

Des expériences préliminaires nous montrent néanmoins qu'après trois mois de vie en jour long le stolon métamorphosé a perdu cette exigence et a atteint l'autonomie plus poussée du stolon aérien.

La croissance dressée en jour court est-elle due à l'action directe de cette photopériode (ou seulement à l'absence du jour long) : il semble bien que le jour court n'agit pas en tant que tel (croissance dressée même en l'absence de feuilles); la croissance dressée résulte de l'absence du jour long nécessaire à l'autre type de croissance.

En conclusion nous supposons que la tendance normale des méristèmes de tiges est de donner des organes dressés; la croissance en stolons leur serait imposée, soit par une action corrélative (stolons souterrains), soit par une propriété transmissible se manifestant par une croissance autonome (stolons aériens), mais exigeant d'abord le jour long dans le cas des stolons issus de métamorphose.

(*) Séance du 14 novembre 1960.
(1) J. BRIQUET, *Labiées des Alpes-Maritimes*, 1891.
(2) P. CHOUARD, *Actual. scient. et industr.*, n° 134, 1934.
(3) A. MAIGE, *Ann. Sc. Nat.*, 8e série, 8, 1900.
(4) E. PFIRSCH, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 179.
(5) CH. ROYER, *Flore de la Côte-d'Or*, 1881.

(*Institut de Botanique, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Relation entre le pH, la silice totale et la silice mobile des épis de blé.* Note (*) de M[lle] **Liliane Delmas**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dès 1925, Nanji et Shaw (¹) insistaient sur l'insuffisance des indications données par les taux de SiO_2 totale pour l'interprétation des résultats concernant l'assimilation de la silice par les végétaux. Ils préconisaient l'étude d'une « sorte d'équilibre dynamique » entre la silice minérale et celle « utilisée pour la structure organique » du végétal.

Nous avons déjà montré (²) la participation à la formation du grain d'une fraction acidosoluble de la silice se transformant progressivement en silice non acidosoluble.

Nous avons étudié la proportion de ces deux formes de silice chez des épis récoltés quelques jours avant l'épiaison sur différentes parcelles du champ d'expériences de la Station Agronomique de Grignon : celles « Sans engrais depuis 1902 » et celles recevant les éléments fertilisants suivants : azote, phosphore, potassium (N.P.K.), « N.P. », « N.K. », « P.K. » et « Fumier ». Ces organes sont le siège d'un métabolisme actif à une période où les besoins nutritifs du végétal aux dépens du sol sont encore intenses et ils sont particulièrement riches en silice mobile. D'une part, nous avons dosé SiO_2 et P_2O_5 totaux; d'autre part, nous avons utilisé divers agents classiques d'extraction des constituants mobiles des cellules : au froid (0°C), l'eau, l'acide perchlorique 0,5N et l'acide trichloracétique 10 %; à l'ébullition, l'alcool éthylique 96° puis 25°. Ces extractions ont été effectuées sur le matériel végétal frais dont nous avons mesuré par ailleurs le pH après pulvérisation des tissus dans l'eau. Seuls ces valeurs de pH et les résultats obtenus pour la silice sont présentés; les extractions acidosolubles n'ont pu porter que sur les épis « N.P.K. » et « P.K. ».

Nous remarquons les faits suivants :

1° Lorsque le pH des organes s'abaisse, leur silice totale augmente : ainsi la teneur en SiO_2 des épis « P.K. » (pH 6,21) excède de 46 % celle des épis « N.P. » (pH 6,45).

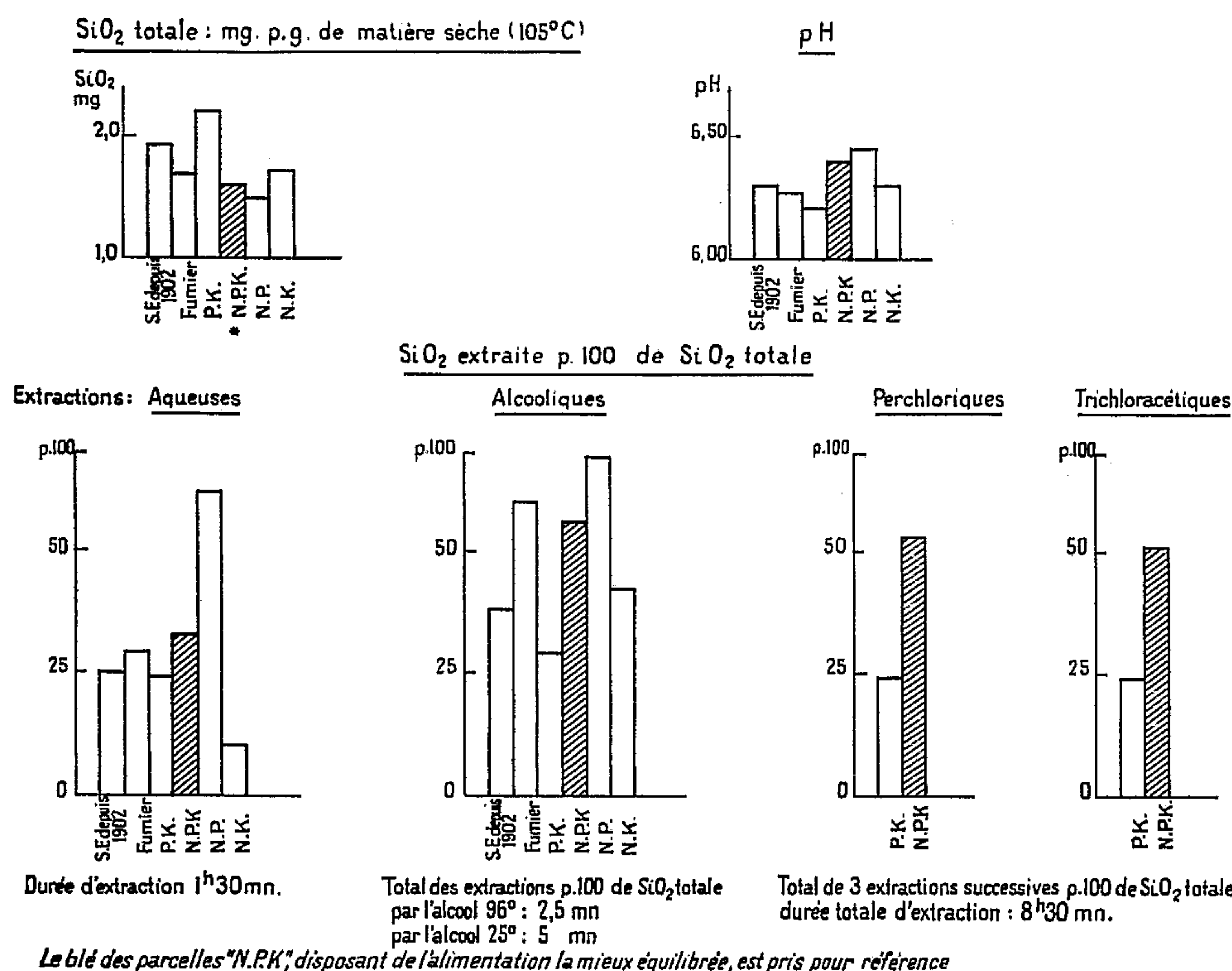
2° Le plus souvent, la silice mobile est d'autant plus importante que le pH est plus élevé : chez les épis « N.P. », l'alcool extrait une quantité de silice supérieure de 60 % à celle extraite pour les épis « P.K. ».

3° Dans certains cas cependant, la silice mobile pour un gramme de matière sèche est peu différente selon les épis : elle oscille, par exemple, de 490 à 540 μg de matière sèche lors des extractions aqueuses des épis « N.P.K. », « Sans engrais depuis 1902 », « Fumier » et « P.K. ».

4° Il résulte de ces faits que les proportions de silice mobile par rapport à la silice totale des épis sont d'autant plus faibles que les pH des tissus sont plus faibles.

5° La reproductibilité des extractions effectuées sur les épis « N.P.K. » et « P.K. » par l'alcool, les acides perchlorique et trichloracétique engage à considérer la silice mobile ainsi dosée comme une fraction bien déterminée de la silice du végétal.

Il apparaît donc que le blé tend à maintenir sous forme soluble la silice qu'il absorbe. Sous l'influence de la réaction du milieu cellulaire, une partie de cette silice s'insolubilise et de ce fait ne participe plus au métabolisme actif du végétal. Celui-ci absorbe alors davantage de silice pour assurer



Le blé des parcelles "N.P.K", disposant de l'alimentation la mieux équilibrée, est pris pour référence

une certaine proportion de « silice circulante » ([3]) qui semble nécessaire à la vie de la plante. Aussi, pour une même espèce végétale, les tissus aux pH les plus bas se caractérisent-ils par leur taux de silice totale élevé et de silice mobile en général faible.

Ainsi, nous avions trouvé ([2]) les valeurs de silice acidosoluble les plus importantes dans les grains « P.K. » : or, au cours de leur formation, ces grains, contrairement aux jeunes épis « P.K. », ont les pH les plus élevés favorisant de ce fait la mobilité de leur silice.

Grâce aux mesures des pH des sucs cellulaires effectuées par Whittenberger ([4]), certains parmi les résultats de cet auteur peuvent être interprétés à la lumière de l'hypothèse exposée. Ainsi, dans des tiges de tournesol recevant 150 et 450.10^{-6} de silicium, 49 et 33 % du silicium total sont trouvés dans la sève : or les pH de ces sèves sont respectivement 6,66 et 6,31.

Des feuilles de plants de seigle cultivés en présence de 150.10^{-6} de silicium contiennent 2891.10^{-6} de leur poids frais de silicium et 2050 en présence de 450.10^{-6}. Or les sucs cellulaires extraits de ces feuilles ont un pH respectif de 5,90 et 6,12. Cette élévation de pH semble permettre au végétal de s'opposer à une accumulation de silice dans ses feuilles, malgré les quantités importantes dont il dispose.

Cette relation entre le pH et la silice des milieux cellulaires apparaît donc fondamentale dans le métabolisme de la silice. Elle éclaire l'un des aspects de « l'équilibre dynamique » entre les différentes formes de la silice dans un organisme vivant.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

(1) D. R. NANJI et W. S. SHAW, *J. Soc. Chem. Ind.*, 44, 1925, p. 1.
(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2032.
(3) E. KAHANE, *Bull. Soc. Philomath.*, 116, 1933, p. 27.
(4) R. T. WHITTENBERGER, *Amer. J. Bot.*, 32, 1945, p. 539.

(*Laboratoire de Chimie,*
École nationale d'Agriculture de Grignon, Seine-et-Oise.)

ZOOLOGIE. — *Les choanocytes et la larve de* Petrobiona massiliana *Vacelet et Lévi* 1958, *Éponge Pharétronide méditerranéenne.* Note (*) de M. **Jean Vacelet**, présentée par M. Louis Fage.

Les Éponges calcaires Pharétronides ne sont plus représentées actuellement que par dix espèces reliques, dont neuf, localisées dans les eaux indo-pacifiques, sont trop rares pour qu'on puisse espérer connaître leur reproduction d'une manière précise. Seule *Minchinella lamellosa* Kirkpatrick a montré des embryons de type parenchymula. *Petrobiona massiliana* présente, à ce point de vue, l'intérêt de vivre dans un biotope précis, les grottes sous-marines obscures, ce qui permet de la récolter à coup sûr et à différentes époques de l'année. Il est ainsi possible de comparer en détail la biologie d'une Pharétronide à celle des autres Éponges calcaires.

Au point de vue classification, les caractères des choanocytes et des larves sont les plus intéressants. Hartman ([1]) a proposé de reprendre la classification en deux sous-classes, établie par Bidder en 1898 ([2]) pour les Calcarea : la sous-classe Calcaronea groupe celles à larve amphiblastula et choanocytes à noyau apical; la sous-classe Calcinea celles à larve parenchumula et choanocytes à noyau basal. D'après ces critères, *Petrobiona massiliana* appartient nettement au groupe des Calcaronées.

En effet, ses choanocytes, fréquemment coniques (*fig.* 1), ont un noyau piriforme situé à l'apex de la cellule, auquel le flagelle est directement attaché.

Les larves ont été observées en juillet et octobre au stade d'amphiblastula, assez jeunes, encore entourées de leur membrane placentaire, de forme aplatie et dont les cellules granuleuses du pôle postérieur n'ont pas encore pris leur arrangement définitif (*fig.* 2). La partie antérieure de la larve est formée de cellules ciliées très allongées mesurant une vingtaine de microns et 2,8 à 4 μ de large. Leur noyau allongé (2,8-3 μ), souvent renflé à la base, est situé à l'apex de la cellule. Il est prolongé par une tigelle aboutissant à un blépharoplaste, d'où part un flagelle. Je n'ai pas observé les cellules en croix décrites par Duboscq et Tuzet ([3]) chez les amphiblastula des Éponges calcaires.

Le pôle postérieur est formé de grandes cellules éosinophiles (cellules granuleuses), de forme arrondie, mesurant 12 à 14 μ de diamètre, à noyau clair de 4 à 6,5 μ. Un nucléole de 0,8 à 1,2 μ est bien visible au voisinage du centre de ce noyau. Ces cellules granuleuses s'appuient sur une couche de cellules plus petites (7-8 μ), à cytoplasme bourré d'inclusions et dont les contours sont mal définis, et à noyau de 3 à 3,5 μ, pycnotique. Parfois quelques-unes d'entre elles s'infiltrent entre les grandes cellules, mais le plus souvent elles forment une couche continue bordant le pôle postérieur.

Elles ressemblent beaucoup aux choanocytes nourriciers décrits par Duboscq et Tuzet ([4]) chez *Leucosolenia botryoides* Ellis et Sol. Toutefois, je ne pense pas qu'il s'agisse ici de choanocytes dégénérescents, mais plutôt de cellules de la membrane placentaire émigrant vers la larve pour lui servir de nourriture. La membrane placentaire est formée de cellules identiques aux cellules granuleuses centrales, mais aplaties en regard de l'hémisphère flagellé. On voit fréquemment des cellules échangées entre le pôle

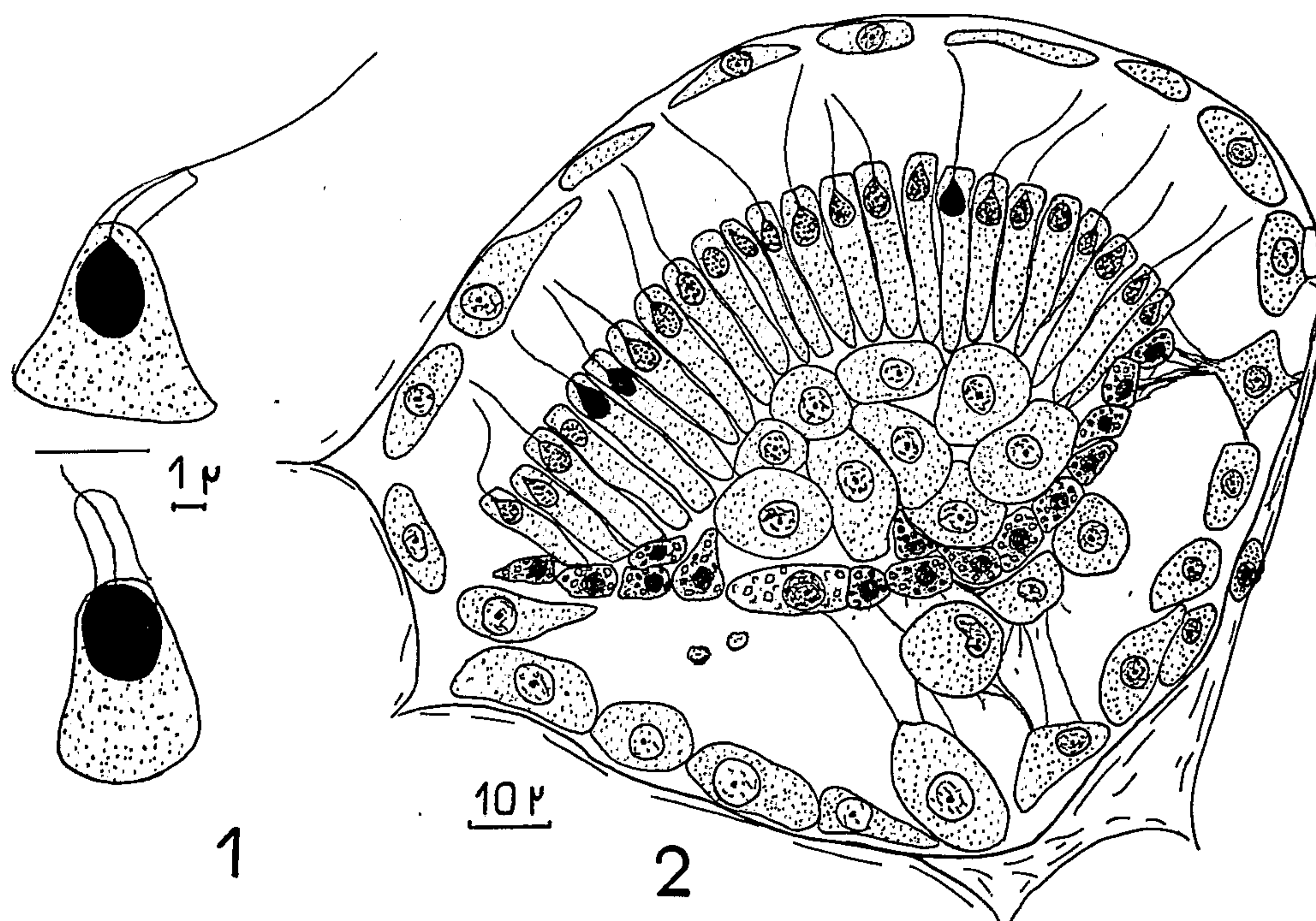


Fig. 1. — Choanocytes de *Petrobiona massiliana*.
Fig. 2. — Larve amphiblastula de *Petrobiona massiliana*.

postérieur de la larve et la partie de la membrane placentaire correspondante. Quelques-unes des cellules placentaires viennent se coller contre la couche postérieure de cellules dégénérescentes. Cette existence d'une double couche de cellules à fonction nourricière est assez particulière.

Ces caractères larvaires, tout en offrant quelques particularités, correspondent bien au schéma classique des Calcaronées. Ceci confirmerait l'hétérogénéité des Pharétronides actuelles dont les trois familles ont déjà été réparties par Hartman dans les deux sous-classes distinguées par Bidder : les *Lelapiidæ* sont en effet des Calcaronées, alors que les *Minchinellidæ* et *Murrayona phanolepis* Kirkpatrick sont des Calcinées. Il faut toutefois remarquer que cette hétérogénéité des caractères des choanocytes et des larves (ces dernières connues seulement chez deux espèces) ne concorde pas avec les points communs existant entre toutes ces Éponges au point de vue squelettique et anatomique; il faut souligner ici que *Petrobiona*

massiliana a été placée [5], avant que la position du noyau des choanocytes et les larves ne soient connues, et sur la base des caractères anatomiques, morphologiques et squelettiques, au voisinage de *Murrayona phanolepis*, dont les choanocytes ont des noyaux basaux. L'isolement des *Lelapiidæ* des deux autres familles était acceptable, car leur fibre de spicules n'a probablement pas beaucoup d'analogies avec le squelette des *Minchinellidæ* et des *Murrayonidæ* (si ce n'est les triactines en diapason); mais le cas de *Petrobiona* et de *Murrayona* montre ce qu'il y a d'artificiel dans une telle coupure des Pharétronides.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) *Syst. Zool.*, 7, nº 3, 1958, p. 97-110.

(2) *Proc. Roy. Soc. London*, 64, 1898, p. 61-76.

(3) *Arch. Zool. Exp.*, 81, nº 4, 1941, p. 151-163.

(4) *Arch. Zool. Exp.*, 81, nº 5, 1942, p. 366-396.

(5) J. VACELET et C. LÉVI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 318.

(*Station marine d'Endoume, Faculté des Sciences, Marseille.*)

ZOOLOGIE. — *Recherches sur le polytypisme d'* Idotea baltica *(Pallas) (Isopode Valvifère) : comparaison biométrique des deux sous-espèces méditerranéennes,* I. b. stagnea *et* I. b. basteri, *et de leurs hybrides.* Note (*) de Mme **Emmanuelle Tinturier-Hamelin**, présentée par M. Louis Fage.

Une comparaison biométrique, portant sur les *I. b. basteri* et *I. b. stagnea* et leurs hybrides, confirme la distinction systématique établie précédemment entre les deux sous-espèces méditerranéennes d'*Idotea baltica*.

Dans le cadre des recherches entreprises sur le polytypisme des Idotées, j'ai défini, dans une Note précédente [1], une nouvelle sous-espèce d'*Idotea baltica*, inféodée aux étangs littoraux du Roussillon : *I. b. stagnea*. Cette sous-espèce saumâtre s'est vraisemblablement différenciée, par un isolement « géographique-écologique » [2], à partir de l'*I. b. basteri* marine de Méditerranée. La facilité avec laquelle ces deux formes donnent au laboratoire des hybrides féconds aboutit à les interpréter comme un couple de sous-espèces méditerranéennes d'*I. baltica*.

L'allure générale de ces deux formes, nettement plus massive chez *basteri*, assez élancée chez *stagnea*, est le principal caractère morphologique, d'ordre génotypique, qui permet, dès qu'on soumet ces Idotées à une observation un peu attentive, de les séparer l'une de l'autre.

Il importait cependant de préciser quantitativement les observations purement morphologiques et d'établir ainsi rigoureusement la validité systématique de ces observations. Une étude biométrique a porté sur le pléotelson, qui offre une importance toute spéciale pour la systématique du genre *Idotea* : la croissance de la largeur proximale l et de la largeur médiane l_m, du pléotelson a été estimée en fonction de sa longueur L (*voir* le schéma).

Toutes les mesures ont été effectuées sur des Idotées nées au laboratoire et maintenues dans des conditions d'élevage aussi identiques que possible.

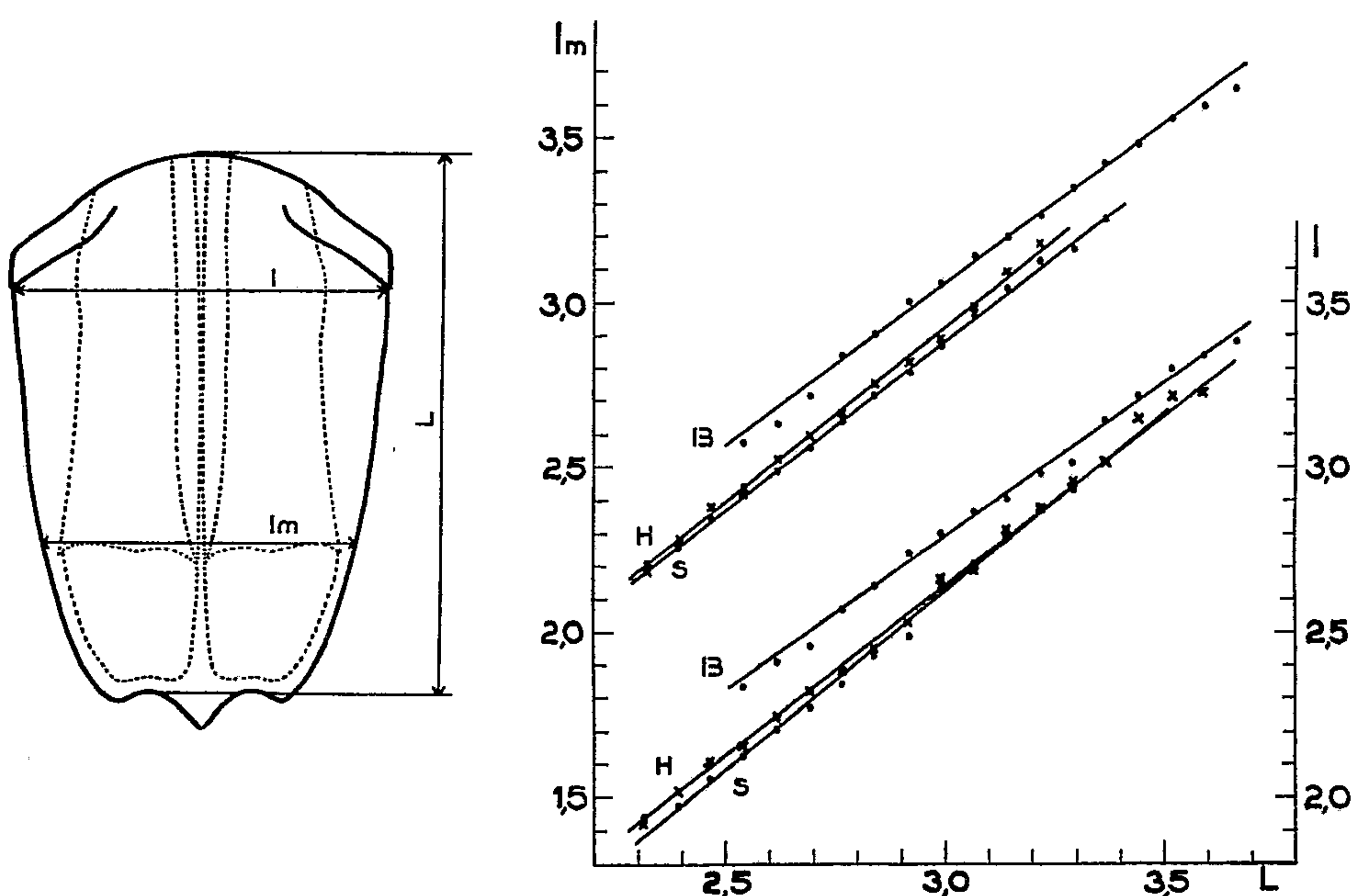
La comparaison biométrique des *I. b. basteri* et des *I. b. stagnea* a été complétée par une analyse des hybrides *stagnea* × *basteri* et de leurs réciproques (groupés en une population unique, leurs α et B respectifs ne présentant pas de différences significatives).

Les coefficients α et B des lignes de régression de Y en X, évalués par la méthode des moindres carrés, sont réunis dans le tableau I où N représente le nombre d'individus mesurés dans chaque population.

La validité statistique des différences de pente qui existent entre les droites d'allométrie homologues a été éprouvée par la méthode de Reeve [3] Enfin, j'ai fait graphiquement la comparaison des positions des droites sensiblement parallèles.

Y.	X.	Populations.	N.	$\alpha \pm \sigma_\alpha$.	$B \pm \sigma_B$.
l	L	*basteri*	211	$0,94_4 \pm 0,01_7$	$-0,03_5 \pm 0,05_1$
		stagnea	258	$1,08_3 \pm 0,01_0$	$-0,62_4 \pm 0,02_8$
		hybrides	384	$1,02_3 \pm 0,00_8$	$-0,43_6 \pm 0,02_1$
l_m	L	*basteri*	198	$0,97_3 \pm 0,01_8$	$+0,14_0 \pm 0,05_7$
		stagnea	207	$1,01_2 \pm 0,00_9$	$-0,15_0 \pm 0,02_7$
		hybrides	381	$1,03_2 \pm 0,00_9$	$-0,18_1 \pm 0,02_4$

Les coefficients α' et B′ des droites de Teissier (4) ont également été calculés et la comparaison statistique des coefficients α' a été effectuée par le calcul de l'écart-type de leur différence. Cette méthode m'a donné les mêmes résultats que celle de Reeve, sauf dans un cas exposé ci-dessous.



Croissance relative de l et l_m en fonction de L, pour les mâles, chez les *I. b. basteri* (B), les *I. b. stagnea* (S) et leurs hybrides de première génération (H) (coordonnées logarithmiques). (L'objectif employé pour la mesure de l_m était 1,56 fois plus puissant que celui utilisé pour la mesure de l.) Sur le schéma, définitions de l, l_m et L.

Croissance relative de l en fonction de L (*figure*). — Les constantes actuelles d'équilibre des deux droites d'allométrie S (*stagnea*) et B (*basteri*) diffèrent très nettement et l'application de la méthode de Reeve montre que ces différences entre *stagnea* et *basteri* sont hautement significatives pour le caractère considéré. De plus, l'analyse graphique indique que la valeur initiale de la largeur proximale du pléotelson est moins élevée chez *stagnea* que chez *basteri*. La droite d'allométrie des *stagnea*, bien qu'ayant une pente plus élevée que celle des *basteri*, ne parvient pas à rencontrer cette dernière; la largeur l est donc toujours moins élevée, à taille égale du pléotelson, chez les individus des étangs que chez ceux de la Méditerranée.

Pour la population hybride, la valeur de α se situe entre les α des *stagnea* et des *basteri*, une différence de pente hautement significative existant entre les droites d'allométrie des hybrides et de chacune des formes parentes.

Croissance relative de l_m en fonction de L (*figure*). — Les droites d'allométrie traduisant la croissance relative de l_m en fonction de L sont sensiblement parallèles; une application de la méthode de Reeve confirme que leur légère différence de pente n'est pas significative. Par contre, comme le montre le graphique, la différence de position des deux droites S et B est absolument indiscutable. Le pléotelson des individus des étangs a donc une largeur l_m moins grande que celle des spécimens de Méditerranée; cette différence ne tient pas à une constante actuelle d'équilibre moins élevée chez les *stagnea*, mais à la valeur initiale de cette largeur, nettement moins importante chez *stagnea* que chez *basteri*.

Un écart non significatif entre les pentes de la droite d'allométrie des hybrides et celle des *stagnea* permet de conclure, pour le caractère étudié, à une grande similitude des croissances comparées. Au contraire, une application de la méthode de Reeve indique une différence de pente faiblement significative entre la droite des hybrides et celle des *basteri*. Mais si nous considérons, pour ces deux populations, non plus les valeurs α des lignes de régression de Y en X, mais les valeurs α' des droites de Teissier, le calcul de l'écart type de la différence de ces α' conduit à admettre la similitude des croissances comparées.

Les différences morphologiques qui existent entre les pléotelsons des *stagnea* et des *basteri* résultent surtout des valeurs initiales moins élevées des grandeurs l et l_m chez la forme saumâtre.

En conclusion, l'analyse biométrique effectuée, en démontrant de façon rigoureuse l'existence de différences morphologiques héréditaires entre *stagnea* et *basteri*, confirme la validité de la distinction systématique de ces deux formes, cependant incontestablement proches parentes.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2606.

(2) C. Bocquet, *Arch. Zool. Exp. et Gén.*, 90, 1953, p. 187-450.

(3) *Proc. Zool. Soc. London*, 110, 1940.

(4) *Biometrics*, 4, 1948, p. 14-53.

(*Faculté des Sciences de Caen et Laboratoire maritime de Luc-sur-Mer.*)

ZOOLOGIE. — *Contribution à l'étude de la diapause d'*Allolobophora icterica *Savigny* (*Oligochète*, Lumbricidæ). Note (*) de M. **Michel Saussey**, présentée par M. Louis Fage.

Dans les conditions naturelles et expérimentales, une réhydratation du milieu, survenant à un moment quelconque de la diapause, provoque régulièrement la réanimation de tous les *A. icterica* intacts, mais reste au contraire inefficace vis-à-vis des individus en voie de régénération caudale.

La diapause, observée dans les conditions naturelles chez *A. icterica* Sav. ([1]), peut être provoquée par une dessiccation lente et ménagée du milieu d'élevage, comme l'a déjà signalé Michon ([2]), ([3]) pour d'autres espèces du genre *Allolobophora*. Cette diapause expérimentale d'*A. icterica* est bien distincte d'une anhydrobiose : la teneur en eau des vers enroulés diffère peu de celle des vers actifs. De plus, comme la diapause naturelle, elle permet la régénération des segments amputés dans la région caudale.

Dans les conditions naturelles, la diapause d'*A. icterica* présente plusieurs particularités. *A. icterica*, supportant beaucoup mieux la dessiccation du sol que les autres représentants du genre *Allolobophora*, entre en diapause plus tardivement qu'eux. La durée de la diapause s'est révélée très variable suivant les années et semble étroitement liée aux variations de la teneur en eau des sols : longue de plusieurs mois en 1959 où été et automne ont été très secs, la période d'immobilité a, au contraire, été réduite à quelques jours durant les étés pluvieux des années 1956 et 1960. Au cours de cette dernière année, un contrôle quotidien de l'activité de ce lombricien a donné les résultats suivants : entrée en diapause au début de juillet; le 9 juillet, tous les vers étaient enroulés et immobiles; à la suite d'un brusque changement de temps (pluies fréquentes), la teneur en eau des sols est remontée graduellement et, le 23 juillet, des récoltes faites sur plusieurs mètres carrés, tant en surface qu'en profondeur, ont donné seulement quatre individus enroulés et immobiles, tous les autres (plusieurs centaines) ayant repris leur activité et regagné l'horizon superficiel du sol. Les quatre individus enroulés présentaient un régénérat caudal, déjà long, mais grêle. Il en résulte un double problème : la simple élévation de la teneur en eau du milieu peut-elle entraîner un réveil anticipé des *A. icterica* intacts, contrairement à ce qui a été établi pour d'autres espèces du genre *Allolobophora* ? La réhydratation reste-t-elle inefficace quand l'enroulement s'accompagne d'une régénération caudale ?

La réponse à ces deux questions a été recherchée par voie expérimentale de la manière suivante : des *A. icterica* ont été répartis en quatre séries comprenant chacune douze lots (ces lots étant maintenus dans des cristal-

lisoirs de un litre pleins de terre). Les lots de la série 1 comprenaient chacun dix lombriciens adultes, ceux de la série 2 dix jeunes. Les lots des séries 3 et 4 étaient composés chacun de huit vers dont quatre étaient laissés intacts et quatre amputés dans la région caudale; les individus étaient adultes dans la série 3, jeunes dans la série 4.

Les quatre séries ont été soumises à une lente dessiccation. Au bout de quatre à cinq semaines, tous les vers se sont enroulés, les séries 1 et 2 ont été réhydratées, soit au début, soit au cours de la diapause, certains lots recevant un volume d'eau élevé : 40 ou 50 ml par jour, d'autres une moindre quantité : 25, 20 ou 10 ml.

Quel que soit le rythme de cette réhydratation, les vers se sont réveillés dès que la teneur en eau du milieu a atteint un certain seuil ou, au plus tard, dans les quatre jours suivant l'acquisition de ce seuil.

Les séries 3 et 4, composées à la fois de vers intacts et amputés, ont subi un traitement identique. Comme ceux des séries 1 et 2, les individus intacts ont repris leur activité, les vers amputés manifestant, au contraire, divers comportements : lorsque les lots ont été arrosés dès le début de la diapause, il y a eu réanimation, les vers ne présentant alors aucune trace de régénérat caudal. Dès l'apparition du régénérat, l'arrosage s'est, au contraire, révélé incapable, temporairement, de rompre la diapause : c'est seulement pour les vers dont les régénérats avaient atteint une certaine taille que cette rupture est devenue possible toutes les fois que la réhydratation du milieu avait été poussée à un degré convenable.

Les résultats expérimentaux obtenus, en n'importe quelle saison de l'année, à partir d'élevages, ont ainsi pleinement confirmé les observations faites en été dans les conditions naturelles locales; ils permettent de discuter de la véritable signification de la diapause d'*A. icterica*.

Dans le cas d'animaux intacts, l'enroulement paraît dépendre uniquement de causes externes et, bien qu'il s'accompagne de profondes transformations de l'appareil génital, il n'exprime, pour nos régions, qu'une réponse aux variations d'un des grands facteurs du milieu : l'humidité. En fonction de ces variations, l'enroulement peut être suspendu à n'importe quel moment. *A. icterica* s'oppose ainsi à diverses espèces du genre *Allolobophora* pour lesquelles la réhydratation du milieu reste sans effet.

Dans le cas d'animaux amputés dans leur région caudale, la diapause prend un tout autre sens. Si, au départ, elle semble bien conditionnée par la dessiccation, elle échappe, dès l'apparition du régénérat, à l'action du milieu; cet état se maintient tant que dure l'édification des nouveaux segments. Il y a alors inhibition de l'activité sous contrôle d'un facteur interne qui est vraisemblablement d'ordre neurosécrétoire; son influence paraît s'exercer de manière absolue dans les premiers temps de la régénération, puis disparaître dès que le régénérat a atteint une taille suffisante.

Il reste encore à préciser définitivement la nature du facteur inhibiteur qui assure l'immobilité stable des vers pendant la régénération et à évaluer

sa durée d'action. Cet ensemble de recherches, déjà très avancées, fera l'objet d'une prochaine publication. Mais, déjà, les particularités biologiques que nous venons d'exposer, jointes à la variabilité anatomique d'*A. icterica* et à ses exigences écologiques, contribuent à conférer à cette espèce une place tout à fait privilégiée parmi les représentants du genre *Allolobophora*.

(*) Séance du 14 novembre 1960.
(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2897.
(2) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1455.
(3) *Thèse de Doctorat*, Société Française d'Imprimerie et de Librairie et Imprimerie Marc Texier Réunies, Poitiers, 1954.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

ANATOMIE COMPARÉE. — *A propos de la réduction des prémolaires chez quelques Mammifères.* Note de Mlle **Madeleine Friant**, présentée par M. Émile Roubaud.

Chez les Mammifères : 1° la réduction des prémolaires ne se produit pas toujours d'avant en arrière, comme il était, le plus souvent, admis; 2° quand les prémolaires se réduisent avant les molaires temporaires, ces dernières deviennent parfois, persistantes.

A la base de l'Eocène, les Mammifères placentaires primitifs possédaient, dans le jeune âge, quatre molaires temporaires à chaque hémi-mâchoire, remplacées, à l'âge adulte, par quatre prémolaires; ce qui peut s'écrire ainsi :

$$\frac{\begin{array}{cccc} P^1, & P^2, & P^3, & P^4 \\ Mt^1, & Mt^2, & Mt^3, & Mt^4 \end{array}}{\begin{array}{cccc} Mt_1, & Mt_2, & Mt_3, & Mt_4 \\ P_1, & P_2, & P_3, & P_4 \end{array}}.$$

A l'époque actuelle, cette formule est toujours incomplète chez les Primates, en raison de la réduction de leur face, qui se produit rapidement, au cours des temps géologiques. Quant aux Rongeurs, sans doute en raison de leur spécialisation, aucun d'eux, même au début du Tertiaire, ne présente la formule complète.

Les recherches que j'ai poursuivies sur le développement des dents jugales de quelques Mammifères me permettent d'établir les faits suivants.

1° Insectivores. — L'*Ericulus* [1], parmi les *Centetidæ* de Madagascar, a quatre molaires temporaires $\left(\frac{4}{4}\,\mathrm{Mt}\right)$, dans le jeune âge, et trois prémolaires $\left(\frac{3}{3}\,\mathrm{P}\right)$, à l'âge adulte.

La molaire temporaire qui n'est pas remplacée par la prémolaire correspondante est la PLUS ANTÉRIEURE, au maxillaire supérieur, la PÉNULTIÈME, au maxillaire inférieur. La formule Mt/P de cet Insectivore est, par suite,

$$\frac{\begin{array}{cccc} & P^2, & P^3, & P^4 \\ Mt^1, & Mt^2, & Mt^3, & Mt^4 \end{array}}{\begin{array}{cccc} Mt_1, & Mt_2, & Mt, & Mt_4 \\ P_1, & P_2 & & P_4 \end{array}}.$$

2° Primates. — Chez l'*Indris* [2], Lémurien malgache de la famille des *Indrisidæ*, c'est encore la molaire temporaire ANTÉRIEURE qui n'est pas remplacée à la mâchoire supérieure, la PÉNULTIÈME, à la mâchoire inférieure. Mais, ici, une difficulté se présente : l'*Indris* n'a que trois molaires tempo-

raires, à l'un et l'autre maxillaires, ainsi que je l'ai observé. On peut admettre que $\frac{Mt^1}{Mt_1}$ aient disparu; sa formule est alors

$$\frac{\begin{matrix} & P^3, & P^4 \\ Mt^2, & Mt^3, & Mt^4 \end{matrix}}{\begin{matrix} Mt_2, & Mt_3, & Mt_4 \\ P_2, & & P_4 \end{matrix}}.$$

Les autres genres d'*Indrisidæ* : *Propithecus* (Ch. Bennejeant, 1935) et *Avahis* (H. Spreng, 1938), plus petits que l'*Indris*, n'ont que deux molaires temporaires supérieures; mais la formule prémolaire semble demeurer la même dans toute la famille.

3° Rongeurs. — Certains d'entre eux, comme les *Castoridæ* et les *Hystricidæ*, présentent, à chaque hémi-mâchoire, quatre dents jugales qui sont : une prémolaire et trois molaires, leur formule Mt/P étant

$$\frac{\begin{matrix} P^4 \\ Mt^4 \end{matrix}}{\begin{matrix} Mt_4 \\ P_4 \end{matrix}}.$$

Parmi les *Echimyidæ*, ceux du Pléistocène de Lagoa Santa, au Brésil (*Echimyinæ*) ([3]), presque tous encore actuels *Carterodon*, *Cercomys*, etc., et le genre vivant d'Afrique, *Thryonomys* (*Thryonomyinæ*), ont, eux aussi, quatre dents jugales, longtemps interprétées comme une prémolaire et trois molaires. Or, chez ces *Echimyidæ* adultes, la première dent jugale n'est pas une prémolaire, mais une MOLAIRE TEMPORAIRE QUI PERSISTE TOUTE LA VIE :

$$\frac{Mt^4}{Mt_4},$$

la prémolaire ayant disparu.

En résumé, les recherches ci-dessus exposées s'ajoutent à des faits déjà connus sur la formule dentaire qualitative des Mammifères, pour montrer que, dans beaucoup de groupes, les prémolaires se réduisent avant les molaires temporaires et que leur réduction n'est pas toujours antéro-postérieure, comme il était généralement admis. De plus, dans certains genres, après la disparition des prémolaires, les molaires temporaires correspondantes deviennent « persistantes ».

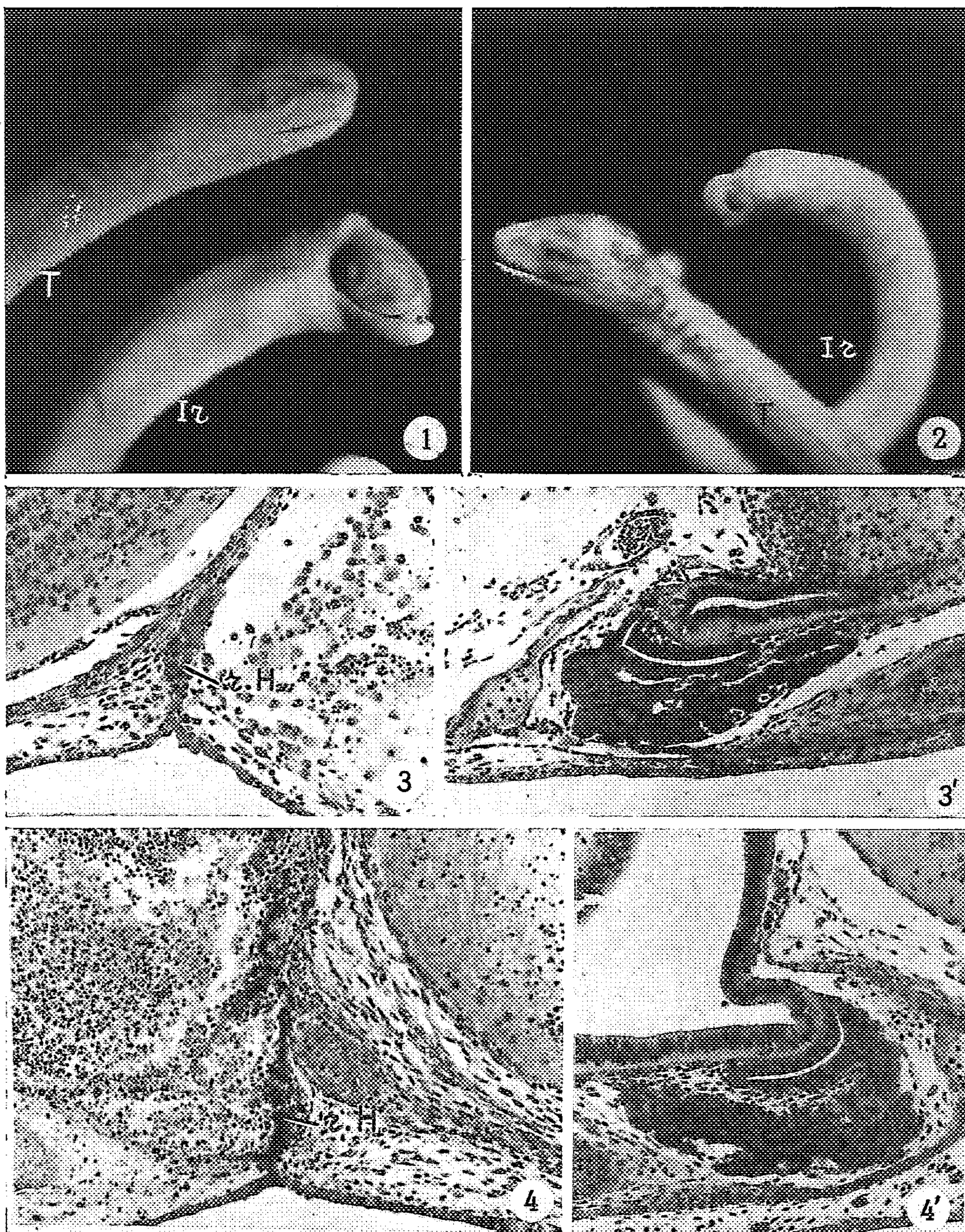
([1]) M. Friant, *Rev. Zool. Bot. Afric.*, XL, 1947, p. 107.
([2]) M. Friant, *C. R. Ass. Anatomistes*, 30e réunion, 1935, p. 205.
([3]) M. Friant, *Vidensk. Medd. fra Dansk naturh. Foren.*, 116, 1954, p. 233.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Essais de destruction, par irradiation localisée au moyen des rayons X, des ébauches hypophysaires de l'embryon d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*). Note de M. **Albert Raynaud** [1], présentée par M. Jacques Tréfouël.

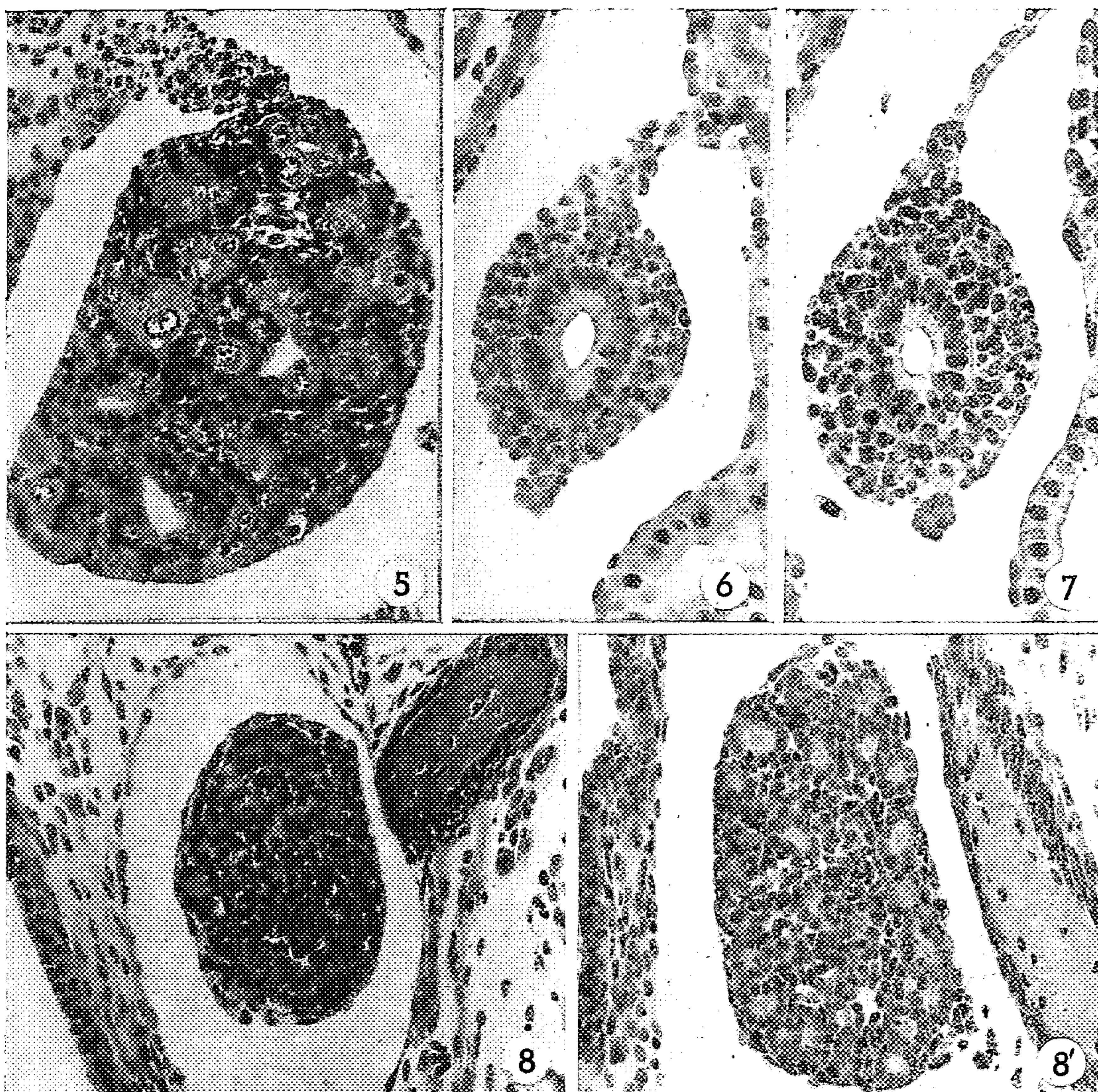
L'hypophysectomie de l'embryon, réalisée chez les Amphibiens, puis chez les Oiseaux et les Mammifères, restait à effectuer chez les Reptiles. J'ai abordé ce problème en essayant de détruire, au moyen des rayons X, les ébauches hypophysaires de jeunes embryons d'Orvet et j'apporte ici les premiers résultats de ces expériences. Mes interventions ont eu lieu sur l'œuf en développement hors de l'organisme maternel : les œufs retirés aseptiquement hors de l'oviducte (ou l'oviducte contenant les œufs) sont placés, aire embryonnaire en haut, sur du coton stérile imbibé de liquide de Tyrode. Pour l'irradiation, un dispositif semblable à celui mis au point pour l'embryon de Souris [2] a été utilisé : des tubes métalliques adaptés à la fenêtre de sortie de l'appareil canalisent un étroit faisceau de rayons X; la localisation est faite par contact; l'embryon couché sur son côté gauche, est placé horizontalement et le faisceau est dirigé sur la région de la tête contenant les ébauches hypophysaires; les conditions ont été les suivantes : Générateur de rayons X B 80, Beaudouin; anticathode en molybdène; filtre : 0,05 mm d'aluminium; distance fenêtre de sortie-embryon : 7 cm; tension : 50 à 60 kV et intensité : 10 à 15 mA suivant les expériences; dose débitée au niveau de la surface de l'œuf : de 1 700 à 2 200 r/m; durée de l'irradiation : 8 à 10 mn; la majorité des embryons reçurent sur la tête une dose de 16 000 à 18 000 unités rœntgen. Après l'irradiation, les œufs sont mis en culture selon la technique élaborée antérieurement [3], dans des alvéoles de verre, à demi immergés dans un milieu constitué par un mélange de solution de Tyrode (1/3 de volume) et d'albumine d'œuf de poule (2/3 de volume) auquel était ajouté de la néomycine « Diamant »; ils étaient ensuite placés dans une étuve à incubation réglée à 26-27°.

Une cinquantaine d'embryons ont été irradiés dans ces conditions. Le débit de l'appareil utilisé n'a pas permis d'administrer des doses plus élevées, dans un délai acceptable pour une irradiation; aussi la destruction des ébauches hypophysaires s'effectue-t-elle plus lentement que dans les expériences réalisées sur l'embryon de Souris (dans ce dernier cas, des doses de 180 000 à 200 000 r avaient dû être administrées [4], [5] pour obtenir une destruction brutale des ébauches hypophysaires; celles-ci étaient totalement absentes chez les fœtus à terme, 5 à 6 jours après l'irradiation). Chez l'embryon d'Orvet, il persiste 5 à 6 jours après l'irradiation, des restes de la poche de Rathke; cependant chez plusieurs embryons sacrifiés une dizaine de jours après l'irradiation, une destruction sub-totale de l'hypophyse était réalisée.

PLANCHE I.



1 et 2 : embryons d'Orvet irradiés sur la tête (Ir) (17 600 et 16 000 r), sacrifiés 9 et 14 jours après l'irradiation et leurs témoins (T); 3 et 4 : restes (r. H.) des ébauches hypophysaires détruites par irradiation X (16 000 et 17 600 r) chez deux embryons mâles d'Orvet pesant 138,5 et 173,2 mg, sacrifiés 12 et 9 jours après l'irradiation (G × 132); 3' et 4' : ébauches hypophysaires des embryons témoins de la même portée (G × 132).



5 : testicules d'un embryon d'Orvet à hypophyse détruite (17 600 r), sacrifié 9 jours après l'irradiation (G × 260); 6 et 7 : canal de Müller droit de deux embryons mâles à hypophyse détruite (16 000 et 17 600 r), pesant 138,5 et 173,2 mg, sacrifiés 12 et 9 jours après l'irradiation (G × 405); 8 et 8′ : thyroïdes d'un embryon d'Orvet à hypophyse irradiée (8) et de son témoin (8′), sacrifiés 14 jours après l'irradiation (G × 240).

Dans cette Communication il ne sera fait état que de 14 embryons irradiés sacrifiés 9 à 14 jours après l'intervention et de 10 témoins et qui ont été étudiés histologiquement; ils appartiennent à cinq portées différentes; pour trois d'entre elles l'irradiation a été faite sur de très jeunes embryons, avant la différenciation sexuelle des glandes génitales; au moment du sacrifice leur poids était compris entre 67 et 174 mg; l'irradiation a eu lieu au stade de la différenciation sexuelle des gonades pour la 4e portée; peu après ce stade, probablement, pour la 5e; au moment du sacrifice, le poids des embryons de ces deux portées était compris entre 170 et 283 mg.

Effets de l'irradiation. — L'application, dans les conditions précisées ci-dessus, d'une dose de 16 000 à 18 000 r a provoqué un arrêt de développement de la région de la tête irradiée (*fig.* 1 et 2) et une radionécrose de toute la partie du cerveau traversée par le faisceau de rayons X; l'examen microscopique montre que l'ébauche de la *pars nervosa* de l'hypophyse a été détruite totalement; on n'en trouve plus trace sur les coupes; quant à la poche de Rathke, il n'en persiste dans la plupart des cas, que de petits vestiges restés en liaison avec la cavité buccale, composés de cellules en dégénérescence ou dont le noyau présente de grosses anomalies (*fig.* 3 et 4).

En dehors de la région irradiée, les embryons présentent des proportions normales; leur longueur est inférieure de 1/10e, environ, à celle des témoins. Tous les embryons irradiés sont de couleur blanchâtre ou ne présentent qu'une légère teinte grisâtre sur les flancs, tandis que les témoins (dans les portées dont les embryons pèsent de 200 à 280 mg) sont assez fortement pigmentés sur les côtés du corps.

Chez tous les embryons irradiés les glandes génitales se sont différenciées en ovaires ou en testicules (il y a 9 ♂ et 5 ♀); chez quelques embryons femelles le cortex est plus mince que chez les témoins (mais il y a des variations) et chez deux embryons mâles dont l'hypophyse a été presque totalement détruite, les tubules testiculaires sont étroits, leur épithélium est très bas et ils contiennent un nombre anormalement élevé de cellules germinales hypertrophiées (*fig.* 5).

Le phénomène le plus surprenant observé dans ces expériences est la persistance chez les embryons mâles irradiés précocement, de canaux de Müller presque aussi bien développés que ceux des embryons femelles : ces canaux sont présents, continus jusqu'au cloaque ou à son voisinage, chez trois embryons mâles irradiés très jeunes et sacrifiés peu après la différenciation sexuelle des gonades; ils sont présents, larges (*fig.* 6-7), continus jusqu'au cloaque, chez quatre autres embryons mâles appartenant à deux autres portées, pesant respectivement 138,5, 148,2, 173,2 et 176,2 mg au moment du sacrifice et dont l'hypophyse a été irradiée avant la différenciation sexuelle des glandes génitales ou au moment de

cette différenciation; enfin dans la dernière portée, les deux embryons mâles présentent des restes müllériens importants. Une interprétation définitive de cette persistance des voies müllériennes ne peut être encore donnée pour les raisons suivantes : chez l'embryon mâle normal, les canaux de Müller n'atteignent pas le cloaque, ils régressent précocement (aux environs du stade de 100 mg) et ont disparu au stade de 150 mg; mais il persiste parfois des tronçons müllériens chez des embryons normaux (6); d'autre part, parmi les 10 témoins il n'y avait que deux embryons mâles : chez l'un, pesant 109,5 mg, les canaux de Müller sont beaucoup plus étroits que chez l'irradié (pesant 86,0 mg) de la même portée et ils n'atteignent pas le cloaque. Par contre, le second mâle témoin (pesant 215,7 mg), appartenant à une autre portée, possède deux canaux de Müller plus étroits que ceux des irradiés, mais cependant continus jusqu'au cloaque; les causes de cette anomalie sont ignorées; dans d'autres expériences, quatre embryons mâles pesant 155 à 200 mg s'étaient développés, sans traitement, depuis un stade indifférencié, dans des œufs placés dans un milieu de culture de même composition que le précédent : chez trois d'entre eux il ne persistait que des vestiges atrophiés des canaux de Müller; le quatrième avait deux canaux de Müller étroits (le droit incomplet). Il est possible que la présence de canaux de Müller bien développés chez les embryons mâles à hypophyse détruite soit due à un amoindrissement de l'activité testiculaire, avec diminution ou suppression de l'influence inhibitrice qu'exercent ces gonades sur les voies müllériennes; le phénomène serait semblable à celui observé par Jost (7) chez les embryons de Lapin décapités, mais il serait ici plus accentué du fait de la précocité de l'irradiation des ébauches hypophysaires. Mais étant donné la persistance de canaux de Müller chez un témoin, de nouvelles expériences s'imposent pour vérifier, ici, cette interprétation.

Chez tous les embryons irradiés, la thyroïde présente un hypodéveloppement (*fig.* 8); il est probable que ceci est dû à la suppression d'une fonction hypophysaire thyréotrope embryonnaire.

(1) Avec l'assistance technique de Mlle J. Defoort, du C. N. R. S.

(2) A. Raynaud et M. Frilley, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 54.

(3) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1715 et 1813.

(4) A. Raynaud et M. Frilley, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 206.

(5) A. Raynaud, in *Comparative Endocrinology* (A. Gorbman éditeur), J. Willey and Sons, New-York, 1959, p. 452-478.

(6) A. Raynaud, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 458.

(7) A. Jost, *Arch. Anat. micr. et morph. exp.*, 40, 1951, p. 247.

(*Institut Pasteur, Laboratoire de Sannois, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude de la lipémie du Lapin et des facteurs qui la conditionnent. Influence du jeûne.* Note (*) de MM. **Théophile Cahn** et **Jacques Houget**, présentée par M. Robert Courrier.

La mobilisation des lipides au cours du jeûne du Lapin se caractérise par l'augmentation précoce des stérides du plasma et surtout, après un délai d'un jour, par le transport accru des glycérides qui s'intensifie avec la prolongation du jeûne et révèle néanmoins l'effet plus ou moins actif des facteurs de régulation. La synthèse des phospholipides est insuffisante pour maintenir leur taux normal.

De nombreuses études de la lipémie au cours du jeûne ont été faites au début du siècle et n'ont guère été reprises avec des méthodes plus spécifiques et plus précises bien que, comme le résumait Bloor en 1943 [1], les changements notés aient été très irréguliers. Les anciens travaux n'ont porté souvent que sur les acides gras totaux et le cholestérol et les études systématiques tout au long du jeûne sont rares. Grâce à nos microméthodes analytiques [2], nous avons pu éviter les causes d'erreur apportées par des saignées abondantes et fréquentes qui handicapaient nos devanciers et nous avons pu suivre l'évolution au cours du jeûne des principaux constituants lipidiques du plasma : acides gras totaux, glycérides, stérides, phospholipides et cholestérol libre.

Nos recherches ont été faites sur huit lapins de race Zoo, mâles et femelles, de poids voisin de 4,5 kg. Ces animaux reçoivent tous les jours à 11 h la même nourriture (avoine, choux, luzerne) et juste avant qu'on la leur donne ils sont dans l'état qu'on convient d'appeler « post-absorptif »; une prise de sang faite alors à la veine marginale fournit le plasma dont l'analyse donnera les valeurs de référence permettant de juger du sens et de l'intensité des variations qu'entraîne le jeûne. Nous avons maintenu les animaux au jeûne pendant 7 jours en faisant tous les jours, à 11 h, une prise de sang; pour certains, des prises ont été faites 3, 5 et 7 h après la première prise témoin afin de connaître les variations précoces.

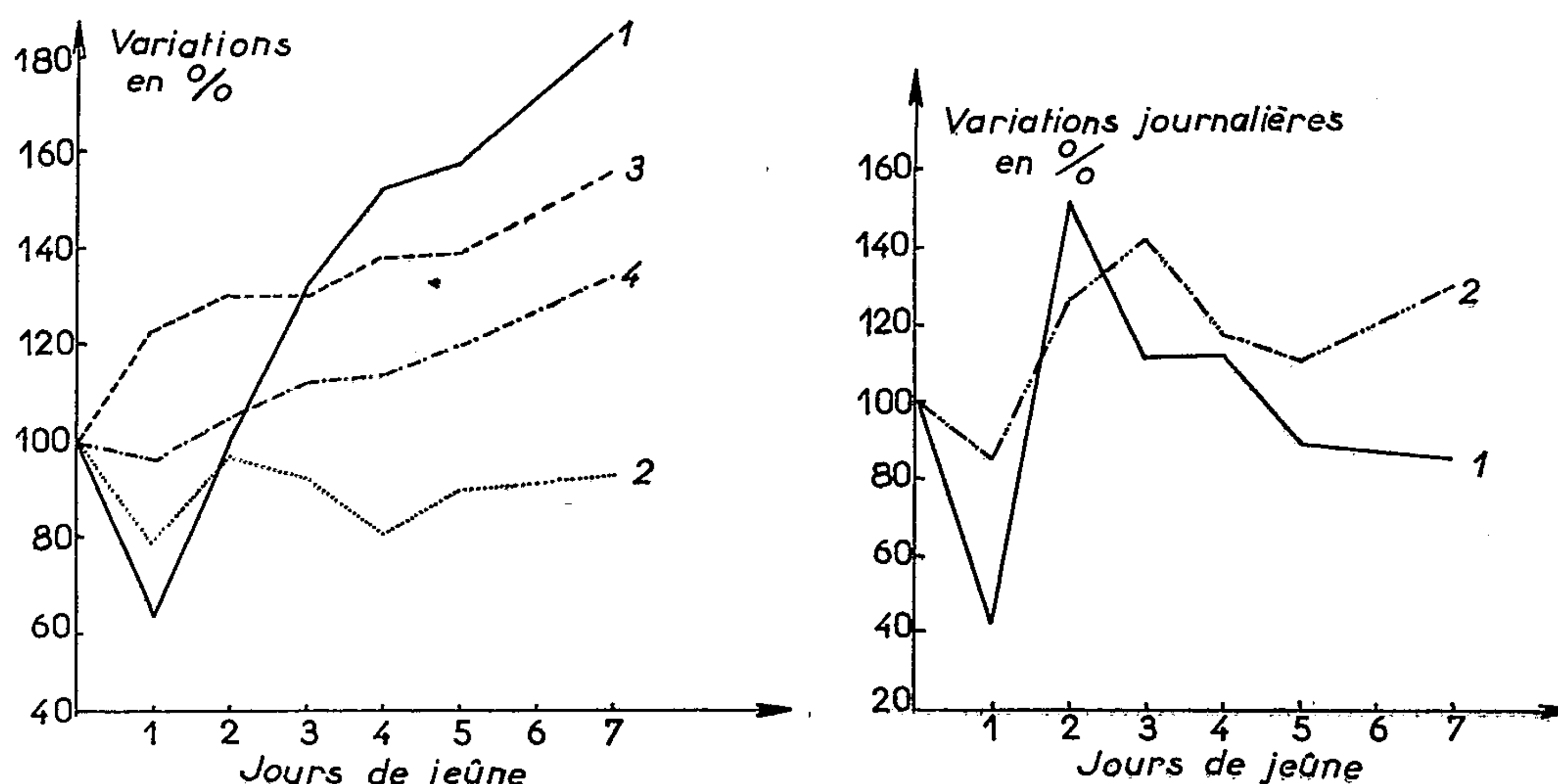
Malgré de très fortes différences individuelles, l'ensemble de nos résultats permet de dégager une allure générale de l'évolution des constituants lipidiques du plasma.

Dès les premières heures de jeûne, les acides gras totaux diminuent, leur valeur la plus basse est atteinte entre 7 et 24 h (diminution moyenne de 20 %), puis ils commencent à remonter avec des vitesses variables, leur accroissement est parfois entrecoupé de plateaux ou de légères rechutes et en moyenne, après 7 jours de jeûne, on les retrouve à des valeurs supérieures de 60 % à celles du premier jour de jeûne.

Les esters de cholestérol sont les seuls constituants lipidiques qui ne montrent pas de chute le premier jour de jeûne, mais, au contraire, une augmentation régulière chez tous les animaux de l'ordre de 25 % et

progressant tout au long du jeûne pour atteindre à la fin un peu plus de 50 % (courbe 3 du graphique I). Le cholestérol libre, après une légère dépression, augmente lui aussi, mais plus faiblement (courbe 4 du graphique I).

Ce sont les glycérides qui montrent les variations les plus amples au cours du jeûne : leur baisse dans les premières 24 h est en moyenne de plus de 30 % (courbe 1 du graphique I) et c'est elle qui est déterminante de la chute des acides gras totaux. Leur remontée au cours de la prolon-



Graphique I. — Variation moyenne des constituants lipidiques du plasma en fonction de la durée du jeûne : 1, glycérides; 2, phospholipides; 3, esters de cholestérol; 4, cholestérol libre.

Graphique II. — Variations journalières des glycérides du plasma au cours du jeûne en pour-cent de leur valeur de la veille.
1, groupe dont la lipémie finale est inférieure à celle de départ.
2, groupe dont la lipémie finale est supérieure à celle de départ.

gation du jeûne est rapide, comme le montre le graphique I et, le 7e jour, leur taux en moyenne atteint presque le double de leur valeur dans l'état post-absorptif. C'est leur forte augmentation qui est responsable de l'accroissement des acides gras totaux : la mobilisation des lipides au cours du jeûne se caractérise donc surtout par un transport fortement accru des glycérides.

Les phospholipides (courbe 2 du graphique I) diminuent rapidement pendant les 24 premières heures de jeûne, moins profondément d'ailleurs que les glycérides, puis leur taux remonte avec des oscillations plus ou moins amples mais à des valeurs inférieures ou voisines de leur taux initial, montrant que leur synthèse dans l'organisme jeûneur est en général à peine suffisante pour équilibrer leur utilisation par les tissus.

Tout ce que nous venons de dire pour les glycérides et pour les phospholipides correspond à l'allure générale des modifications qu'on observe,

mais il existe entre les divers individus des différences d'intensité de réaction très accusées, surtout pour les glycérides, bien que nos animaux d'expérience aient été de poids très voisin, leur amaigrissement très comparable (perte de poids de 10 à 12 % en 7 jours) et les conditions extérieures (température et saison) analogues. C'est ainsi que la diminution des acides gras totaux, des glycérides et des phospholipides après 24 h de jeûne est très variable : chez les animaux dont la lipémie est élevée dans l'état post-absorptif (acides gras totaux supérieurs à 400 μM pour 100 g de plasma), les chutes sont importantes pouvant dépasser 40 %, tandis que chez ceux dont la lipémie de départ est basse, les chutes peuvent être insignifiantes. De même, les remontées qui s'amorcent pendant le 2[e] jour de jeûne sont d'importance plus ou moins grande donnant lieu parfois à des teneurs finales en glycérides trois fois plus élevées qu'au départ et parfois ne comblant pas complètement la chute primitive. Si l'on sépare les animaux en deux groupes d'après ce critère et qu'on construise pour chacun la courbe des variations journalières du taux des glycérides (graphique II), on voit que toutes les deux comportent des ascensions et des descentes. Une telle évolution signifie que la mobilisation des lipides qui se produit au cours du jeûne reste sous la dépendance de deux facteurs antagonistes dont parfois l'un, parfois l'autre, est prépondérant. Nous voyons le facteur déprimant beaucoup plus efficace chez les animaux du groupe 1 dont la lipémie finale ne dépasse pas celle de départ : ce groupe est surtout constitué par des mâles. Les animaux du groupe 2, où le facteur accélérateur l'emporte, ne comprend que des femelles. La séparation en fonction du sexe n'a toutefois pas de valeur absolue.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) W. R. Bloor, *Biochemistry of the fatty acids*, Reinhold publi. corpor., New-York, 1943.
(2) J. Houget et G. Boutou, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1663.

(*Laboratoire de Physiologie, Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *Esquisse structurale de l'appareil hypophysaire d'un Sélacien*, Scyliorhinus caniculus (*L.*), *pour servir de base à une étude expérimentale des corrélations neuro-endocriniennes*. Note (*) de M. **Jean Mellinger**, présentée par M. Robert Courrier.

Confirmant les conclusions d'une étude sur la circulation sanguine dans la région hypophysaire de la Roussette, les premières données cytologiques conduisent à distinguer quatre unités histophysiologiques dans cette glande, avec quatre types de cellules sécrétrices; présence de cellules ganglionnaires dans l'adénohypophyse; description d'un syndrome polyglandulaire.

Malgré d'assez nombreuses expériences d'hypophysectomie, la physiologie hypophysaire des Sélaciens n'a jamais été analysée méthodiquement. C'est que la base morphologique manquait presque complètement pour une telle étude, dans ce groupe. Sur l'espèce la plus robuste et la plus courante, la Roussette, nous avons commencé par décrire la vascularisation hypothalamique et hypophysaire d'après des préparations fixées (1). Peu après, Meurling (2) formulait des conclusions semblables. Il existe chez ces Poissons un système porte hypophysaire bien différencié, irriguant la partie de l'adénohypophyse dénommée queue du lobe antérieur et une partie du lobe neuro-intermédiaire. En second lieu, l'observation effectuée sur l'animal vivant nous a permis de préciser le sens de la circulation sanguine dans les vaisseaux décrits (3); un courant issu de la région préchiasmatique atteint la tête du lobe antérieur, tandis que le lobe neuro-intermédiaire possède un réseau admirable veineux et se trouve irrigué par du sang méso-diencéphalique, comme chez certains Amphibiens (4). Contrairement à Meurling, nous ne trouvons aucune artère directe, mais une remarquable barrière capillaire à l'insertion de l'hypophyse. Elle assure vraisemblablement à cette glande des apports sanguins de provenances bien définies. A présent, nous sommes en mesure de décrire, pour chaque territoire d'irrigation hypophysaire, un type de cellule glandulaire nettement différencié, caractéristique de chaque lobe ou portion de lobe, parmi d'autres cellules moins bien définies.

Dans le lobe neuro-intermédiaire, la cellule intermédiaire est acidophile, faiblement PAS$^+$. La tête du lobe antérieur doit l'opalescence des faces juxta-capillaires de ses vésicules, en observation vitale, à un autre type cellulaire acidophile, à sécrétion fortement PAS$^+$. La queue du lobe antérieur est marquée par un élément cellulaire dépourvu de grains de sécrétion nets, bien reconnaissable à son hyperthrophie, surtout chez l'adulte, et à son affinité spéciale pour les colorants acides (orange G, fuchsine S), affinité manifestée tout aussi bien par le noyau que par le cytoplasme. La différenciation de cette cellule est visiblement liée à l'irrigation porte : elle apparaît, dans la lame tubérale indifférenciée, à partir de l'endroit

précis où les premières veines portes entrent en contact avec le lobe antérieur et entraîne le plissement de la lame en arrière de ce point. Dans le lobe ventral, toujours sur la face vascularisée de l'épithélium, abonde une cellule ayant une zone PAS+ contre le noyau hyperthrophié. Ces éléments principaux sont entourés de gliocytes et de cellules chromophobes variées, dont certaines correspondent sans doute à des stades actifs dégranulés.

Si l'on suppose qu'à chacune de ces variétés cellulaires il appartient de sécréter une hormone différente, c'est d'au moins quatre principes distincts qu'il faudrait préciser la nature. Pour la cellule intermédiaire, on admet l'élaboration d'un principe mélanodispersant. La tête du lobe antérieur produirait l'hormone de croissance (pancréatotrope), et certains y voient l'origine du principe thyréotrope. L'activité gonadotrope resterait à localiser dans la queue du lobe antérieur ou dans le lobe ventral, qui tous deux en effet croissent lors de la puberté. Ce problème ne pourra être tranché que par des expériences, en cours. Se basant sur certains résultats préliminaires, J. M. Dodd (3) attribue actuellement au lobe ventral la totalité de la fonction gonadotrope et la fonction thyréotrope. Ces deux importantes fonctions échapperaient-elles, chez les Sélaciens, aux influences hypothalamiques exercées par la voie du système porte hypophysaire ? Quel peut être le rôle de la queue du lobe antérieur, dont nous avons défini l'individualité anatomique et cytologique ?

Un cas pathologique, récemment observé, suggère l'idée d'une thyréostimulation exercée par le lobe ventral, tout en posant le problème de la nature de ses actions sur les glandes génitales. Une grande femelle sans hymen, chez laquelle nous nous attendions à trouver un ovaire en régression annuelle (20-40 g, au lieu de 30-70 g et plus, en pleine saison de ponte), a présenté une gonade profondément atrophiée (3,5 g), des glandes nidamentaires régressées (1,6 g au lieu de 10 g environ) et un tractus génital entièrement réduit. Pourtant, la taille (63 cm) et le poids (875 g) sont ceux que présentent, d'une manière caractéristique, les femelles en pleine maturité. Chez de tels sujets, l'état du foie est variable; mais celui-ci montre une surcharge lipidique accentuée (92 g, 100 ml). Dans l'ovaire, la maturation est bloquée. A côté de nombreuses ovogonies, seuls quelques jeunes ovules subsistent de place en place. L'aspect du tissu interrénal est normal. La thyroïde donne tous les signes d'une stimulation intense : hyperthropie générale, vésiculaire et cellulaire, plissement et bourgeonnement épithéliaux, etc. L'appareil hypophysaire donne l'image d'une grande activité, et la voie neurosécrétoire paraît très chargée; mais seul le lobe ventral est anormal, dilaté en un globule de 4 mm de diamètre. Son organisation histologique est restée normale, mais l'ensemble de ses constituants a bénéficié d'un développement extraordinaire.

L'évidence morphologique, dans l'hypophyse de la Roussette, permet dès maintenant d'affirmer que le système porte hypophysaire ne contrôle pas directement l'ensemble du lobe antérieur, mais seulement une petite

partie dont la fonction reste à découvrir. La sécrétion d'autres stimulines serait, pour les unes, libre de toute influence cérébrale exercée par l'intermédiaire du système porte (lobe ventral), pour d'autres, soumise à des corrélations extra-portales (tête du lobe antérieur). Mais comment expliquer le fait que le lobe neuro-intermédiaire puisse être intéressé par l'irrigation porte ? Ce faible apport tubéral se trouve certainement balayé par le grand courant veineux dorso-ventral et ne peut affecter le tissu intermédiaire dans toutes ses parties. Nous supposons que ce sang portal est destiné aux îlots de tissu du lobe antérieur présents dans la région médio-ventrale du lobe neuro-intermédiaire et qui représentent, tantôt des restes d'origine embryonnaire, tantôt des diverticules émis par une queue du lobe antérieur hyperactive.

Il reste à démontrer aussi le rôle que joue, dans l'activité de l'adénohypophyse, un dernier constituant que nous venons d'y mettre en évidence, de grandes cellules ganglionnaires, bien localisées dans l'axe de la queue du lobe antérieur, présentes également dans le lobe ventral. Plus encore que celles rencontrées chez les Téléostéens ([6]), elles se situent loin des digitations du lobe nerveux, en plein tissu glandulaire, dans lequel elles ont dû migrer en compagnie des nombreux gliocytes présents dans toute l'hypophyse.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

([1]) J. Mellinger, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, n° 1, 1960, p. 123-139.

([2]) P. Meurling, *Nature*, 187, n° 4734, 1960, p. 336-337.

([3]) J. Mellinger, *Bull. Soc. Zool. Fr.* (sous presse).

([4]) A. R. Cruz, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 189.

([5]) J. M. Dodd, P. J. Evennett et C. K. Goddard, 1er *Sympos. Zool. Soc.*, London, 1960, p. 77-103.

([6]) C. Da Lage, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 47, n° 3, 1958, p. 401-446.

(Laboratoire de Zoologie et d'Embryologie expérimentale, Faculté des Sciences, Strasbourg.)

NUTRITION. — *Variations périodiques de l'urémie de vaches tropicales nourries avec du fourrage et du tourteau d'arachide.* Note (*) de

MM. **Claude Labouche, Paul Amalou** et Mme **Madeleine Sauvestre,**

présentée par M. Clément Bressou.

Un apport constant de tourteau d'arachide et d'ensilage de maïs ne régularise pas les fluctuations saisonnières de l'urémie telles qu'on les observe avec une alimentation fourragère naturelle, et fait apparaître un rythme nouveau de variation dont la période est de quatre mois.

Lorsque les vaches tropicales reçoivent une alimentation naturelle, l'urémie subit, au cours de l'année, des variations très importantes attribuables aux modifications saisonnières du rapport azote/cellulose des fourrages consommés ([1]). Si, à l'aide d'un apport constant de tourteau et d'ensilage, on atténue l'amplitude des fluctuations relatives de l'azote alimentaire, le niveau de l'urémie devrait s'en trouver régularisé.

Pendant deux ans (de mai 1958 à mai 1960), neuf vaches adultes ont reçu, chaque jour et par animal, en plus de l'herbe consommée en brousse, un kilogramme de tourteau d'arachide. Pendant la saison sèche, une distribution supplémentaire d'ensilage de maïs a été pratiquée. Du sang est prélevé, chaque mois, par ponction de la veine jugulaire externe et la concentration de l'urée sanguine est déterminée par action de l'uréase et microdiffusion de NH_3 formé. Les résultats sont les suivants (*voir* aussi figure) :

Tableau I.

	Mois...	M.	J.	J.	A.	S.	O.	N.	D.	J.	F.	M.	A.
1re année	$\overline{U}$........	181	321	464	200	284	492	432	359	255	354	505	445
	σ, ±......	28	73	65	24	45	46	66	50	39	36	80	89
	$\sigma_{\overline{U}}$, ±.....	9	24	22	8	15	15	22	17	13	12	27	30
2e année	$\overline{U}$........	414	270	563	493	302	196	521	577	510	377	621	468
	σ, ±......	89	14	110	68	46	11	55	109	40	43	79	39
	$\sigma_{\overline{U}}$, ±.....	34	5	41	26	17	4	21	41	15	16	30	15

$\overline{U}$, urémie moyenne mensuelle, en milligrammes/litre de sérum ; σ, écart type ; $\sigma_{\overline{U}}$, écart type de moyenne.

Dans chaque classe de temps, les données sont très dispersées (± 25 à 50% de la moyenne). Les limites supérieures et inférieures de distribution sont dans le rapport de 1 à 2 $(\overline{U} + 2\sigma/\overline{U} - 2\sigma)$. Pour chaque année, on note trois maximums et trois minimums dont les emplacements et les valeurs sont précisés dans le tableau II.

L'écart qui sépare les maximums des minimums est fortement significatif ($P < 0{,}01$). Il n'en est pas de même pour celui existant entre les maximums ou bien entre les minimums; cependant, au cours de la deuxième année, on note un mouvement ascendant des valeurs minimales.

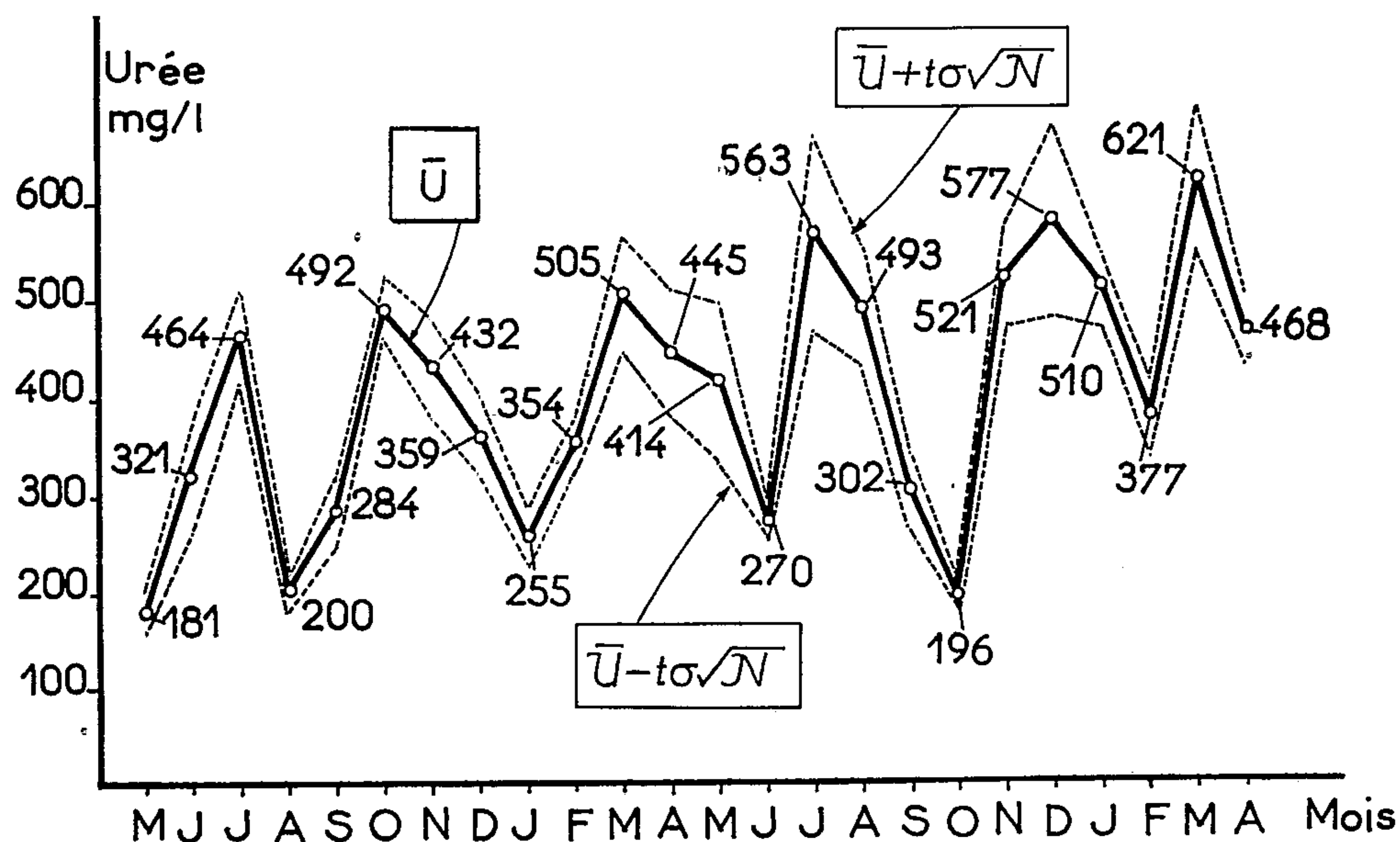


TABLEAU II.

	Maximums.	Ū ± σ.	Minimums.	Ū′ ± σ.
1re année	Août	464 ± 65	Mai-juin	180 ± 52
	Octobre-novembre	500 ± 45	Septembre	195 ± 35
	Mars-avril	515 ± 79	Décembre-janvier	262 ± 36
2e année	Juillet	566 ± 105	Juin	270 ± 14
	Novembre-décembre	607 ± 48	Octobre	196 ± 11
	Mars-avril	624 ± 74	Février	377 ± 43

Ū, urémie maximale moyenne en milligrammes/litre de sérum;
Ū′, urémie minimale moyenne en milligrammes/litre de sérum.

En résumé, l'urémie moyenne mensuelle oscille, avec une période approximative de quatre mois, entre des maximums et des minimums qui sont entre eux dans le rapport de 1 à 2 et parfois 1 à 3. Une alimentation azotée plus régulière que l'alimentation fournie par le pâturage naturel ne suffit donc pas à stabiliser l'urémie. De plus, les oscillations de la concentration de l'urée dans le sang ne coïncident pas avec celles antérieurement notées dans le cas d'une alimentation non supplémentée (1) : on observe, en effet, ici, un minimum en octobre et les maximums de mars 1959 et mars 1960 ne peuvent être rapportés à une modification concomitante de la ration, comme nous avions pu le faire lors de précédentes observations (1). L'introduction du tourteau d'arachide et de l'ensilage de maïs fait donc apparaître un rythme nouveau de variation de l'urée sanguine.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) Cl. Labouche, P. Amalou et M. Sauvestre, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1148.

(*Laboratoire National de l'Élevage, Dakar.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action inductrice sur divers épithéliums du poumon broyé de souriceau, greffé dans la chambre antérieure de l'œil de Souris adulte.* Note de MM. **Raoul Michel May** et **Vincent Ferrier**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Ganter, May et Kourilsky (¹) ont établi que du tissu pulmonaire greffé dans la chambre antérieure de l'œil de Souris provoque des proliférations de l'épithélium de la cornée, ainsi que de la peau implantée. Nous avons voulu déterminer si l'action du poumon broyé, déjà entreprise par ces auteurs, pouvait agir sur ces mêmes épithéliums.

Nos expériences ont porté sur trois types de greffe dans la chambre antérieure de l'œil de Souris adulte : 1° 76 transplantations de poumon broyé de souriceau nouveau-né, 2° 12 transplantations de poumon broyé, avec de la cornée de nouveau-né; 3° 57 transplantations de poumon broyé avec de la peau de souriceau nouveau-né.

1. Transplantations de poumon broyé seul. — 1° *Du* 5ᵉ *au* 8ᵉ *jour de greffe.* — *a.* Dans tous les cas où le contact poumon broyé-épithélium antérieur est assuré au niveau de l'incision de greffe, cet épithélium est le siège d'une hyperplasie notable, due à la polifération des assises cellulaires basales, anarchique et généralisée (*fig.* 1).

Parallèlement, le taux mitotique y est quintuplé à décuplé. On relève d'ailleurs de 8 à 15 % d'anomalies nucléaires, dont un certain nombre de mitoses atypiques.

La membrane de Bowman disparaît, et certaines cellules épithéliales manifestent des tendances à la migration intradermique.

Enfin, dans 2/3 des cas, l'épithélium cornéen s'invagine en boyaux intradermiques, à l'extrémité apicale desquels les cellules s'agencent concentriquement et subissent une métaplasie cornée (*fig.* 2) formant un globe corné typique.

b. Dans ceux des cas où le contact épithélium cornéen-poumon broyé n'est pas réalisé, l'épithélium demeure indifférent.

2° *A partir du* 10ᵉ *jour.* — Il y a une involution générale des diverses formes de prolifération. Parmi les anciens globes cornés, certains poursuivent leur évolution en kystes parakératosiques; la plupart sont résorbés. Il ne s'en forme pas de nouveaux.

2. Transplantations de poumon broyé et de cornée de souriceau.— Lorsque le transplant cornéen survit aux processus préliminaires de nécrose, et qu'il est en contact avec le broyat pulmonaire, il réagit selon des modalités analogues à celles de la cornée autochtone (¹) : hyperplasie et émission de globes cornés, ici peu nombreux (*fig.* 3).

3. Transplantations de poumon broyé et de peau de souriceau. — Jusqu'au 5e jour, les 2/3 des transplants de peau persistent. La moitié environ d'entre eux réagit au contact du broyat pulmonaire par l'émission, au sein de ce tissu, de quelques traînées épidermiques très localisées.

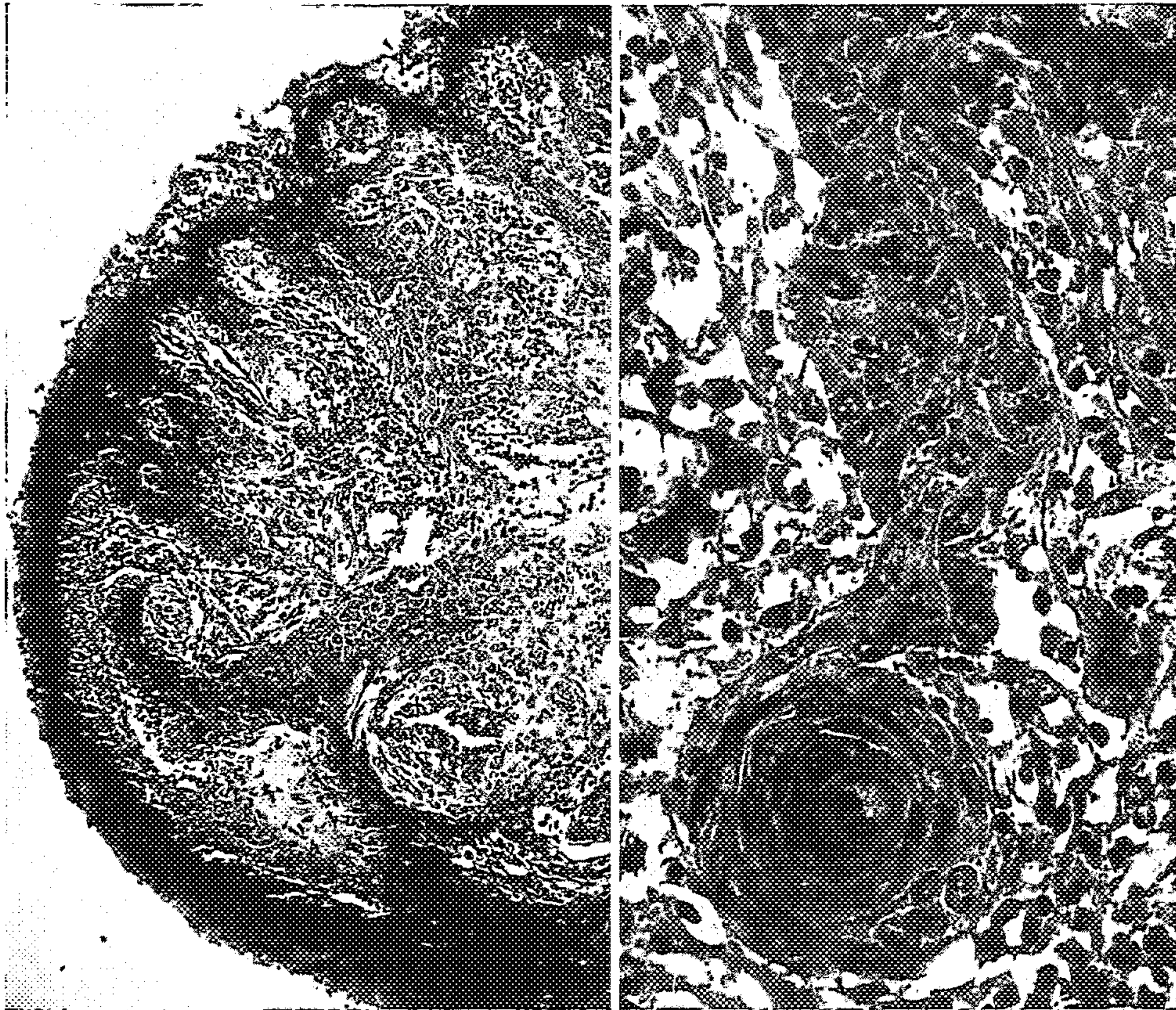


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Proliférations de l'épithélium cornéen au sein du derme cornéen enflammé; niveau très antérieur au greffon.

Fig. 2. — Jeune globe corné, issu de l'épithélium antérieur (en haut, hors du champ) émis dans le broyat pulmonaire peuplé de macrophages et de polynucléaires.

Du 10e au 15e jour, un seul des dix transplants de peau, sur les 23 greffés, présente des proliférations épidermiques analogues aux boyaux cornéens (*fig.* 4).

A partir du 15e jour, les transplants de peau sont dégradés.

Conclusions. — 1° Il y a des réactions prolifératives de la cornée et de la peau de souriceau nouveau-né en présence de poumon broyé; mais elles sont inférieures en intensité et en durée à celles obtenues avec du poumon non broyé (1).

Ainsi l'action pathogène du tissu pulmonaire, qui, lorsqu'il est broyé, décroît rapidement avec le temps, semble dépendre du maintien de l'intégrité cellulaire.

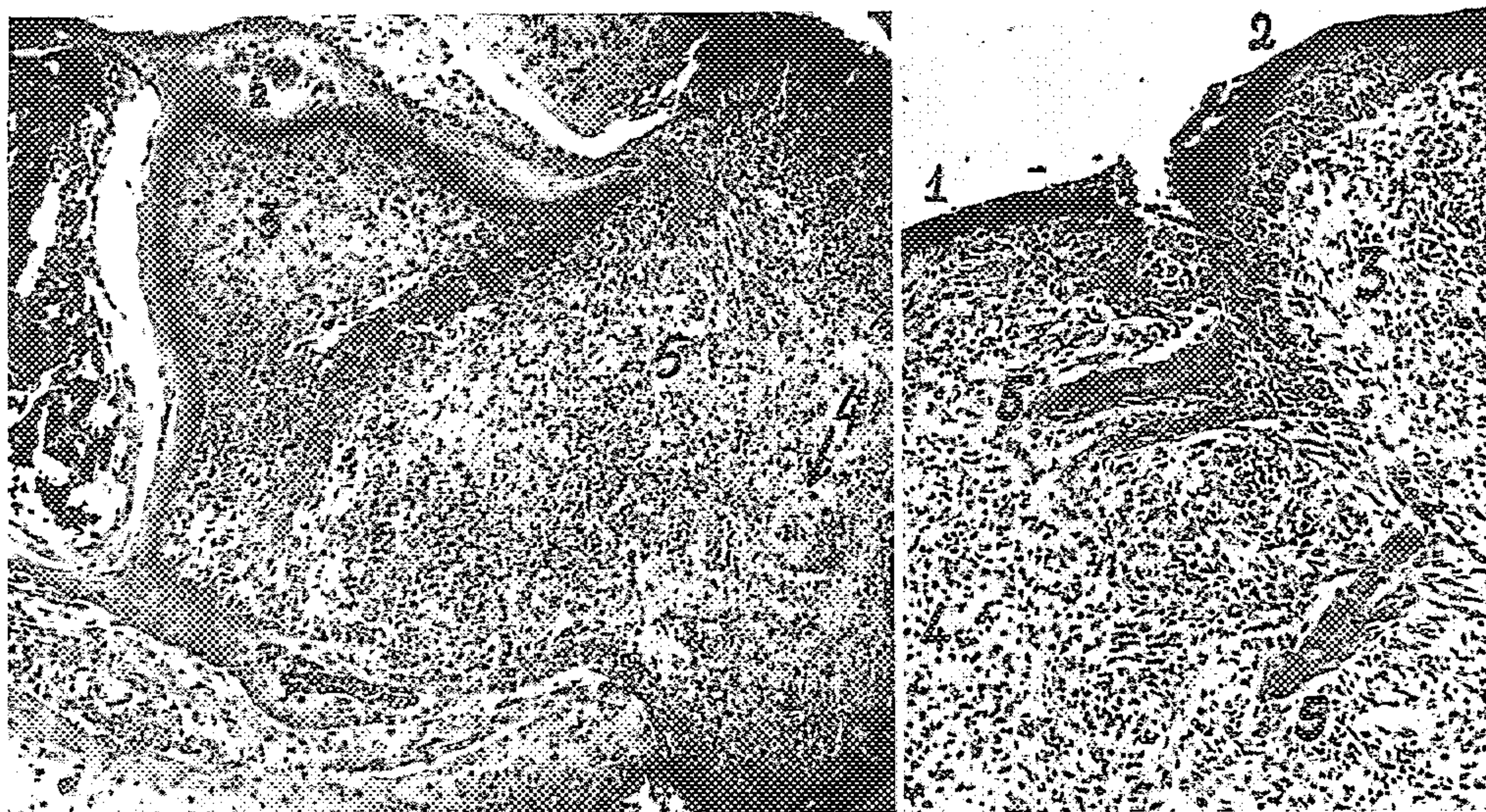


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3.

1, derme de la cornée de l'œil-hôte; 2, épithélium de la cornée transplantée; 3, derme de la cornée transplantée; 4, globe corné issu de l'épithélium transplanté; 5, transplant de poumon broyé.

Fig. 4. — Greffe de poumon broyé et de peau de souriceau (14e jour). Proliférations épidermiques.

1, cornée de l'œil-hôte; 2, épiderme du transplant de peau colmatant la plaie; 3, derme du transplant de peau; 4, broyat pulmonaire comblant la chambre antérieure; 5, proliférations épidermiques du transplant.

2° L'action pathogène pulmonaire ne se manifeste que lorsqu'il y a contact direct avec l'épithélium. L'agent responsable n'est donc pas diffusible.

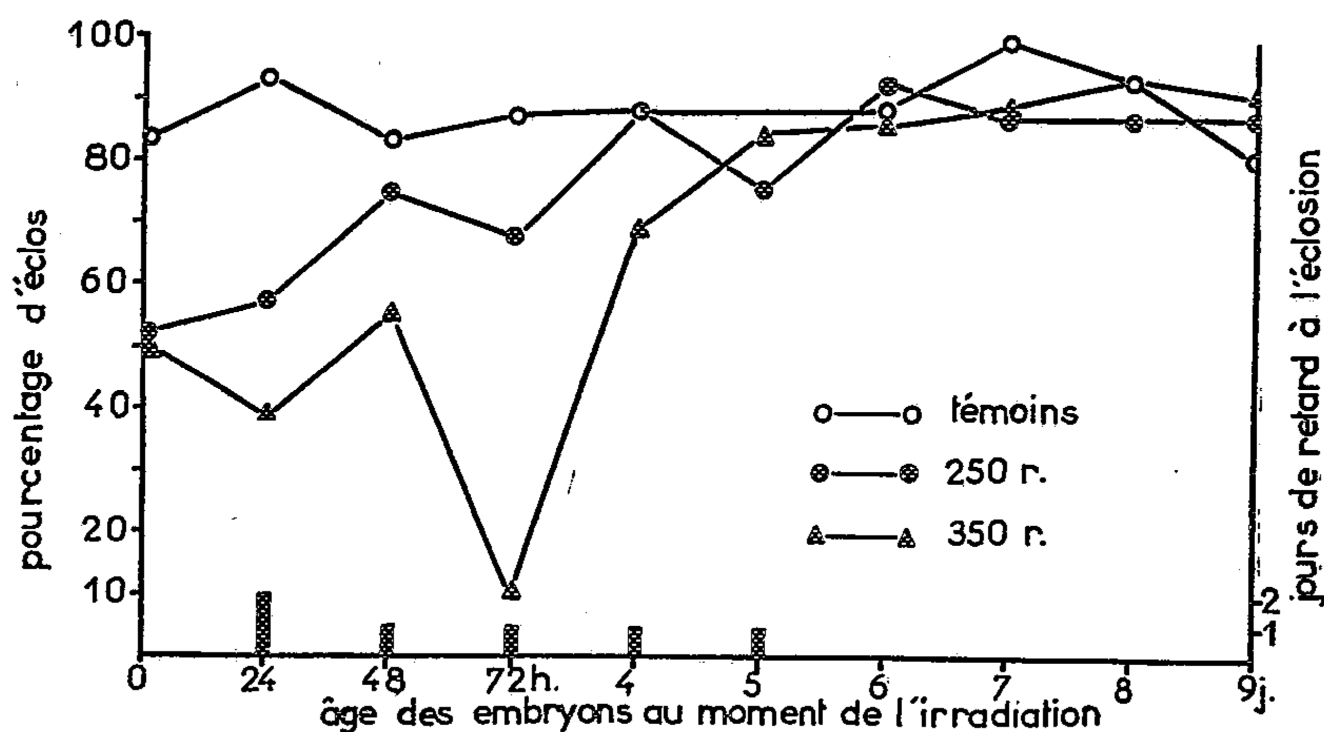
(1) P. Ganter, R. M. May et R. Kourilsky, *Arch. Biol.*, 67, p. 21, 1956.

(Laboratoire d'Anatomie comparée, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.)

RADIOBIOLOGIE. — *Mise en évidence de stades radiosensibles au cours du développement embryonnaire de* Gryllus bimaculatus. Note (*) de Mme Colette Séréno, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

L'objet de ce travail est d'éprouver la sensibilité à l'action des rayons X des différentes étapes de l'embryogenèse du Grillon. Les œufs sont recueillis quotidiennement à la même heure pendant 9 jours et répartis en trois lots équivalents d'environ 60 œufs : deux lots expérimentaux, un lot témoin. Pour obtenir des embryons d'âge comparable, la durée de chaque ponte a été limitée à 30 mn (1). Des lots d'embryons respectivement âgés de 2, 24, 48, 72 h, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 jours sont collectés de cette manière. Les lots expérimentaux subissent une irradiation unique, soit de 250 rœntgens (r), soit de 350 r. Ces doses permettent l'achèvement du développement embryonnaire (2). L'irradiation est pratiquée dans les conditions suivantes : 50 kV, 20 mA, distance à la cible 25 cm, 2 mm d'aluminium demi-absorption, le débit de l'appareil utilisé étant alors égal à 38,4 r/mn.

Pour évaluer l'action du rayonnement, deux critères ont été retenus : d'une part, les variations du pourcentage d'éclosions et, d'autre part, les variations de la durée de l'embryogenèse qui, chez les témoins et à 27 ± 1° C, s'effectue en 11 jours. Les résultats sont groupés sur la figure ci-dessous.



Effet de deux doses de rayons X
sur le développement embryonnaire de *Gryllus bimaculatus* (Orthoptère),
en fonction de l'âge des embryons au moment de l'irradiation.

Cette figure montre que les deux quantités de radiation utilisées ont sensiblement la même action sur la durée du développement. Toutefois, quand l'irradiation est effectuée pendant les quatre premiers jours de l'embryogenèse, le taux d'éclosions est plus fort pour le lot d'embryons

traité par 250 r que pour celui traité par 350 r. Le pourcentage d'éclos parmi les témoins présentant une certaine variabilité, les fluctuations du taux d'éclosions des embryons irradiés entre le 5e et le 9e jour ne sont pas considérées comme significatives. Par contre, on peut comparer les résultats obtenus par irradiation d'embryons de moins de 5 jours avec les stades correspondants du développement embryonnaire normal ([3]).

L'exposition au rayonnement d'œufs âgés de 2 h et dans lesquels l'amphimixie vient de se produire, se traduit par une diminution de 30 % du nombre des éclos par rapport aux témoins. La durée du développement n'est pas affectée. Cette radiosensibilité relativement faible peut être liée au fait que, dans ces œufs, le hyaloplasme est réduit à une trame périvitelline ténue et que le noyau de fécondation est très petit. On peut également évoquer le rôle radioprotecteur du vitellus déjà mentionné chez un autre Orthoptère ([4]).

Les œufs âgés d'un jour au moment de l'irradiation présentent non seulement un abaissement du taux d'éclosions, mais encore un retard de 2 jours sur la durée du développement embryonnaire des témoins. Ces œufs sont caractérisés par la vive activité mitotique qui se produit au cours de l'édification de la bandelette germinative. On peut admettre qu'à ce moment l'action du rayonnement intervient au niveau du mécanisme propre de la division cellulaire. Le retard à l'éclosion correspondrait alors au temps de latence qui précède l'apparition du phénomène de restauration du processus mitotique normal.

Les données embryologiques montrent que la blastocinèse commence 36 h après la ponte. La première phase (anatrepsis) est achevée à 48 h. L'embryon entre alors dans une période de diapause ([5]) qui prépare l'organogenèse et se termine à la 120e heure du développement. A ce moment, débute la seconde phase de la blastocinèse (catatrepsis) qui prend fin durant le 6e jour.

Les embryons de 48 h sont donc irradiés au cours d'un stade de repos relatif marqué par un faible nombre de mitoses. Le pourcentage d'éclos obtenus après irradiation par 250 ou 350 r est supérieur à celui des embryons irradiés plus précocement. Il y a sans doute un rapport entre l'activité mitotique réduite et la radiorésistance. Dans le lot traité par 250 r on note cependant un retard à l'éclosion de 24 h.

Les œufs irradiés au cours de la période initiale de la diapause, après 3 jours de développement, font preuve d'une forte radiosensibilité. Après administration de 350 r, le taux d'éclosions tombe à 10 %. Cette léthalité particulièrement accusée coïncide avec l'intervention du rayonnement sur une période d'activité mitotique intense, caractérisant la mise en place des principales ébauches. Elle correspond également à la période pendant laquelle l'embryon s'hydrate, comme le montre l'augmentation du poids et du volume de l'œuf qui se produit entre le 2e et le 4e jour. On peut penser qu'agissant en milieu fortement hydraté, l'effet ionisant

du rayonnement X est accru, diminuant d'autant les possibilités de restauration. Les irradiations pratiquées les 4e et 5e jours, ne modifient pas sensiblement le taux d'éclosions et n'entraînent qu'un allongement de 24 h de la durée du développement. On met ainsi en évidence une période radiorésistante, coïncidant avec la fin de la diapause et avec une réduction relative du nombre des mitoses. Les embryons traités en fin d'embryogenèse (au-delà du 6e jour) éclosent en même temps que les témoins et dans les mêmes proportions. La radiorésistance des derniers stades du développement peut être due à la vitellolyse, les plaquettes vitellines se transformant en un liquide très riche en acides aminés dont certains peuvent exercer une action radioprotectrice [6].

L'étude de l'irradiation des embryons de *Gryllus* fait apparaître des variations importantes de la radiosensibilité au cours des premiers jours du développement. Ces variations paraissent être en relation avec les grandes étapes de l'embryogenèse de cet Insecte : les stades radiorésistants sont caractérisés par une activité mitotique nulle (2 h) ou ralentie (48 h). Les stades radiosensibles correspondent aux périodes d'activité mitotique intense (formation de la bandelette germinative et début de l'organogenèse) les doses de rayonnement utilisées semblent avoir une action qui suit la loi du tout ou rien. En effet, les individus qui sont parvenus à achever leur développement embryonnaire évoluent ensuite comme les témoins. Devenus adultes ils sont normalement féconds et leur descendance est sans anomalies décelables.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

[1] M. Durand (sous presse).

[2] E. R. Helwig, *Arch. Biol.*, 49, 1938, p. 143-158.

[3] P. Grellet, Communication personnelle.

[4] M. E. Gaulden et K. L. Kokomoor, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, 90, 1955, p. 309-314.

[5] W. M. Wheeler, *J. Morph.*, 8, 1893, p. 1-160.

[6] Z. M. Bacq et P. Alexander, *Principes de Radiobiologie*, Masson, Paris, 1955, 478 pages.

(*Collège de France,*
Laboratoire de Physique atomique et moléculaire et Faculté des Sciences,
Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N.)

PHARMACOLOGIE. — *Propriétés antiacétylcholinestérasiques* (in vivo) *de l'iodure de 3-hydroxyphényltriméthylammonium.* Note de Mmes **France Tazieff-Depierre** et **Léone Martin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Après avoir établi un rapport entre le mode d'action sur la transmission neuro-musculaire d'une série d'anticholinestérasiques à fonction ammonium quaternaire et leurs activités antiacétylcholinestérasiques ([1]) il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de l'iodure de 3-hydroxyphényltriméthylammonium (2861 CT) dont la structure chimique très simple en fait le modèle type de cette série d'inhibiteurs. Il a déjà été montré ([2]), ([3]) qu'il existait un parallélisme entre l'activité décurarisante de cet inhibiteur et son action sensibilisante vis-à-vis des effets de l'acétylcholine (Ac. ch.). Ces deux actions, vraisemblablement liées à des propriétés anticholinestérasiques ([2]), ([3]), sont très fugaces.

Certains auteurs ([3]) ont réussi à établir un rapport entre l'activité antiacétylcholinestérasique et l'activité décurarisante du 2861 CT sur le rectus de Grenouille. D'autres ([4]) avec un produit très voisin (l'iodure de 3-hydroxyphényldiméthyléthylammonium) ont mis en évidence l'apparition et la disparition rapides de ses propriétés sensibilisantes vis-à-vis de l'effet dépolarisant de l'Ac. ch. Ils en déduisent que l'action principale de cette substance sur la transmission neuro-musculaire peut être attribuée à ses propriétés anticholinestérasiques, mais dans le second cas, comme dans le premier, la rapidité d'apparition et de disparition des propriétés anticholinestérasiques elles-mêmes n'ont pas été démontrées.

On a contesté l'importance de l'inhibition des cholinestérases dans le mode d'action du 2861 CT en se basant essentiellement sur les deux faits suivants : 1° son action anticholinestérasique (*in vitro*) est très faible ([5]), ([6]); 2° la sensibilisation par le 2861 CT de la réponse d'un muscle non curarisé à la stimulation indirecte est moins durable que l'action anticurare ne l'est pour une même dose ([5]).

Nous avons pensé que l'activité anticholinestérasique (*in vitro*) très faible du 2861 CT ne prouve pas que le rôle joué par l'inhibition des cholinestérases (*in vivo*) soit négligeable dans l'action de ce produit sur la transmission neuro-musculaire. Que, d'autre part, la potentialisation de la réponse d'un muscle à l'excitation indirecte ne reflète pas nécessairement l'inhibition des cholinestérases; tandis que l'augmentation des effets de l'Ac. ch. doit, suivant les conceptions classiques, dépendre de la protection plus ou moins prolongée que l'inhibiteur exerce sur l'hydrolyse enzymatique de l'acétylcholine.

Pour ces raisons, nous avons essayé d'établir *in vivo* chez un même animal (le Chat) deux rapports : 1° entre l'intensité des actions anticholinestérasiques d'une part et, d'autre part, les actions décurarisantes et potentiali-

satrices des effets de l'Ac. ch. au niveau de la jonction neuro-musculaire; 2° entre le cours et le décours des mêmes actions.

Ce sont les résultats de ces essais que nous exposons dans ce travail.

Nous savons déjà (2), (5) que la dose décurarisante du 2861 CT chez le Chat est de 0,5-1 mg et que la durée de cette action décurarisante est d'environ 10 mn.

Nous avons pu constater que les doses sensibilisant les effets de l'Ac. ch. sur l'excitabilité indirecte du sciatique gastrocnémien sont les mêmes que celles qui sensibilisent l'effet cardio-inhibiteur (2). A 0,200 mg, cette action est faible, apparaît immédiatement après l'injection et disparaît en 3 mn environ. A 1 mg, cette action se manifeste vis-à-vis de doses plus faibles d'Ac. ch. mais elle décroît rapidement et disparaît en 10-20 mn environ.

Pour déterminer l'activité antiacétylcholinestérasique *in vivo* il nous a

EFFETS DE DILUTION

Concentrations d'incubation		Concentrations terminales		Degré de dilution	% d'inhibition				
					A		B *		C
Globules ou sang	2861 CT (A et B)	Globules	2861 CT (B et C)		I	II	I	II	I et II
non dilués	5×10^{-4}	1/12	$4,2 \times 10^{-5}$	12	91	91	63	32	65
non dilués	1×10^{-4}	1/12	$8,3 \times 10^{-6}$	12	82	80	23	2	25
non dilués	1×10^{-4}	1/36	3×10^{-6}	36	86		6		4
1/2	1×10^{-4}	1/12	$1,6 \times 10^{-5}$	6	84		45		52
1/3	1×10^{-4}	1/36	$8,3 \times 10^{-6}$	12	85		18		19
1/6	1×10^{-4}	1/36	$1,6 \times 10^{-5}$	6	85		54		53
1/10	1×10^{-4}	1/12	$8,3 \times 10^{-5}$	1,2	82		77		78
1/12	1×10^{-4}	1/36	$3,3 \times 10^{-5}$	3	84		67		67

* En I, l'incubation est effectuée dans une préparation de globules (humains) séparés au préalable du plasma par centrifugation.

En II, l'incubation est effectuée dans le sang complet (humain) et les globules sont ensuite séparés du plasma par centrifugation.

Méthode manométrique de Warburg-Ammon : les conditions de l'expérience sont les suivantes : la température est de 37°, la gazéification est faite avec un mélange de 95 % de N_2 et de 5 % de CO_2. Les dilutions sont effectuées dans du bicarbonate de sodium à 0,025 M. Le substrat est l'acétyl-β-méthylcholine (concentration terminale : 0,03 M). Le volume total du liquide dans la cupule est de 3 ml, les inhibitions sont calculées d'après les lectures prises entre les 3e et 13e minutes après le début de la réaction.

Dans les cas de A et de B, la concentration d'incubation est la même mais : en A cette concentration est réalisée avec les globules déjà dilués. En B elle est réalisée avec la préparation (de globules ou de sang) concentrée qui sera diluée ultérieurement (effet de dilution). Dans le cas de C, l'incubation est réalisée comme en A (I) avec des globules déjà dilués mais la concentration de l'inhibiteur correspond à la concentration terminale de B calculée par rapport à A d'après le degré de dilution.

CT : Initiales du Service de Chimie Thérapeutique de l'Institut Pasteur.

Chaque résultat représente la moyenne d'au moins deux expériences comportant chacune deux déterminations en duplicata.

fallu tout d'abord déterminer *in vitro* l'effet de dilution, la fugacité de son action faisant présager que la nature de son inhibition est très réversible.

D'après les résultats obtenus (tableau I) nous pouvons en déduire, comme pour le di-iodométhylate de bis-(*m*-diméthylaminophénoxy) 1.3-propane (2842 CT) [7], que l'inhibition provoquée par le 2861 CT est entièrement réversible, l'effet de dilution correspondant à la dilution totale effectuée au cours de l'expérience. Nous constatons de même (tableau II) que la centrifugation entraîne un effet de lavage. Tenant compte de ces observations pour mettre en évidence les propriétés anticholinestérasiques *in vivo* du 2861 CT, nous avons effectué nos déterminations avec du sang complet, pour éviter l'effet de lavage et dilué dans une proportion juste suffisante (1/6) pour éviter un dégagement excessif de CO_2 non hydrolytique et un effet de rétention par le sérum trop important. Dans ces conditions et en effectuant les corrections imposées par la dilution choisie, nous avons pu constater une inhibition de 70 % des acétylcholinestérases sanguines (substrat spécifique : acétyl-β-méthylcholine) avec une dose décurarisante de 2861 CT (0,5 mg, moyenne de quatre expériences). Cette inhibition est d'emblée maximale (prise de sang effectuée 30 s après l'injection de l'inhibiteur), elle décroît très rapidement et disparaît en 20-30 mn.

En résumé : nous pouvons établir d'après nos résultats, un parallélisme complet entre l'action anticholinestérasique, l'action décurarisante et la potentialisation des effets de l'acétylcholine. En effet, les doses anti-acétylcholinestérasiques et celles ou l'on observe une action décurarisante et une action potentialisatrice des effets de l'acétylcholine sont les mêmes et le caractère fugace de ces actions se retrouve dans la fugacité de l'action antiacétylcholinestérasique. Le mode d'action du 2861 CT ne fait donc pas exception à celui des anticholinestérasiques et son activité décurarisante peut être attribuée à son activité anticholinestérasique.

(1) F. G. Tazieff-Depierre, *Congresso Societa Italiana di Anestesiologia*, 1958, p. 221.
(2) F. Depierre et A. Funke, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2242.
(3) C. M. Smith, H. L. Cohen, E. W. Pelikan et K. R. Unna, *J. Pharmacol.*, 391, 1952, p. 105.
(4) B. Katz et S. Thesleff, *Brit. J. Pharmacol.*, 260, 1957, p. 260.
(5) W. F. Riker et W. C. Wescoe, *J. Pharmacol.*, 454, 1950, p. 100.
(6) L. O. Randall et G. Lehmann, *J. Pharmacol.*, 99, 1950, p. 16.
(7) F. G. Tazieff-Depierre et L. Martin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 627.

(*Service de Chimie thérapeutique, Institut Pasteur.*)

IMMUNOLOGIE. — *Préparation d'anticorps neutralisant le pouvoir odorant de certaines molécules de faible poids moléculaire.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur** et Mlle **Michelle Petit**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le sérum du Lapin, préparé avec des injections massives de substances odorantes, hydrosolubles et de faible poids moléculaire, acquiert la propriété de neutraliser le pouvoir odorant.

Des méthodes physiques (réfractométrique et viscosimétrique) ont montré que les molécules de faible poids moléculaire, injectées à doses massives dans l'organisme, confèrent au sérum sanguin une adaptation spécifique à la molécule choisie comme antigène, adaptation comparable à l'action des anticorps [1]. La mesure du pouvoir odorant permet de confirmer, directement et d'une façon très simple, cette adaptation du sérum à ces antigènes de faible poids moléculaire.

1. Un lapin subit, pendant 15 jours, 30 injections intramusculaires d'une solution de phénol à 2 %, recevant au total l'injection de 3 g de phénol. Après un repos de 10 jours, le sérum est prélevé et mélangé avec des volumes variables d'une solution de phénol. Tandis que le phénol (4 ml d'une solution à 1 %, mélangés avec 0,5 ml de sérum de lapin) manifeste toujours son odeur spécifique, l'odeur a complétement disparu quand on opère avec le sérum du lapin préparé spécifiquement.

Tableau I.

Nature et volume de sérum.	Essai avec l'acide valérianique (4 ml à 10^{-4}).	Essai avec le phénol (4 ml à 10^{-2}).
Sérum antivalérianique :		
0,75 ml	Odeur = 0	Légère odeur
1 »	» = 0	Très légère odeur
2 »	» = 0	» » »
Sérum antiphénol :		
0,5 ml	Forte odeur	Odeur = 0
0,75 »	Odeur	» = 0
1 »	»	» = 0

La même expérience est répétée en utilisant pour la préparation, d'une durée de 15 jours, 10 g d'isovalérianate de sodium. Le sang est prélevé après un repos de 20 jours. Tandis que l'odeur de 4 ml d'une solution d'acide isovalérianique à 1 pour 10 000 reste inchangée en présence de 1 ml de sérum d'un lapin normal, cette odeur est complètement neutralisée en opérant avec le sérum de l'animal préparé.

L'essai du pouvoir olfactif est effectué en introduisant les mélanges précédents dans des récipients profonds et en les soumettant à l'appréciation de différents opérateurs.

La spécificité de ces sérums apparaît en répétant les essais des sérums précités, avec l'acide valérianique, pour le sérum antiphénol et, avec le phénol, pour le sérum antivalérianique (tableau I).

Il est à signaler que cette adaptation spécifique du sérum exige que la molécule odorante, choisie comme antigène, soit hydrosoluble : cette adaptation ne peut être obtenue ni avec le musc ni avec la vanilline.

2. L'adaptation du sérum à ces antigènes odorants peut être obtenue *in vitro*, en dénaturant le sérum normal en présence du phénol ou de l'acide valérianique.

30 ml de sérum normal (Cheval) sont additionnés de 10 ml d'une solution d'isovalérianate de sodium à 1 % et soumis aux ultrasons pendant 15 mn, à pH 10. La solution est alors dialysée pendant 8 jours à pH 3. On ramène à pH 7. 3 ml de la solution neutralisent l'odeur de 4 ml de valérianate de sodium, tandis que cette odeur reste inchangée en présence de 3 ml de sérum normal.

Le même résultat est obtenu en répétant, avec le phénol, le traitement du sérum. Le sérum ainsi transformé neutralise l'odeur du phénol, mais non celle de l'acide isovalérianique.

Les résultats sont encore plus nets, si l'on purifie le sérum, après le traitement par les ultrasons, par addition de sulfate d'ammonium au tiers de la saturation et dialyse à pH 3.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, 78, 1950, p. 1 et 151; 84, 1953, p. 335.

CANCÉROLOGIE. — *Sur l'activité cancérogène des hydrocarbures hydroaromatiques.* Note (*) de Mme **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les dérivés hydrogénés des hydrocarbures cancérogènes étaient considérés jusqu'ici comme étant, à quelques exceptions près, inactifs ([1]). Dans un travail récent, Lacassagne et coll. ([2]) ont montré que si, effectivement, les dérivés hydrogénés de certaines molécules aromatiques [par exemple les 1'.2'.3'.4'-tétrahydro 10-méthyl 1.2.5.6 et 1.2.7.8-dibenzacridines (IV), (V)] ne conservaient que très peu de l'activité des molécules initiales, d'autres comme le 1'.2'.3'.4'-tétrahydro 3.4-benzopyrène (III), gardaient une activité appréciable, et que d'autres encore, comme les 5.10-dihydro 3.4.8.9-dibenzopyrène (I) et 5.8-dihydro 3.4.9.10-dibenzopyrène (II), étaient même très actifs.

Nous avions suggéré ([1]) deux explications possibles de la persistance de l'activité dans certains dérivés hydrogénés : soit que le squelette conjugué subsistant dans le composé hydrogéné réunisse lui-même les conditions électroniques nécessaires à l'apparition de l'activité, soit que les molécules hydrogénées subissent *in vivo* une déshydrogénation en composé aromatique cancérogène. Les résultats de Lacassagne et coll. semblent militer en faveur de la seconde hypothèse, tout au moins dans le cas des nouvelles substances hydrogénées étudiées par eux.

Dans ces conditions il est intéressant d'évaluer, par le calcul, les facilités relatives de déshydrogénation de telles molécules dans l'organisme. En principe deux facteurs principaux paraissent devoir régir cette réaction : l'un est le gain d'énergie de résonance qui accompagne le rétablissement d'une structure entièrement aromatique, l'autre le pouvoir donneur d'électrons de la molécule hydrogénée, facteur dont nous avons précisé récemment le rôle dans l'ensemble des réactions enzymatiques d'oxydoréduction ([3]).

Le tableau rassemble, pour tous les corps hydroaromatiques étudiés par Lacassagne et coll., le gain d'énergie de résonance (ΔR) lors de la déshydrogénation et l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (p.h.o.o.) qui mesure le pouvoir donneur d'électrons de la substance hydrogénée ([3]).

De l'examen de ce tableau, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° L'activité cancérogène des substances hydroaromatiques ne montre aucune corrélation avec le gain d'énergie de résonance correspondant à leur déshydrogénation : ce gain est en effet particulièrement grand dans le cas des dibenzacridines et relativement faible dans celui des dibenzopyrènes. Pour autant que cette activité soit effectivement due à une déshydrogénation *in vivo* on peut donc en conclure que ce n'est pas le gain

de l'énergie de résonance qui est l'élément moteur essentiel de cette transformation. A moins toutefois que, l'activité cancérogène des dibenzopyrènes étant nettement plus grande que celle des dibenzacridines, la réapparition

Composé hydroaromatique	Index de cancérogenèse (2)	ΔR (en β)	p.h.o.o. (en β)
I	92	1,45 (a)	0,2 (d)
II	81		
III	39	1,72 (b)	0,44 (e)
IV	4	1,78 (c)	0,50 (f)
V	6,5		

(*a*) Les énergies de résonance de (I) et (II) sont sensiblement les mêmes et peuvent être évaluées en ajoutant à celle du naphtalène le double de celle du benzène augmentée d'un incrément de 0,8 β qui représente le résultat de la conjugaison des phényles avec le noyau naphtalénique (cet incrément est de 0,77 pour passer du benzène au *p*-terphényle et de 0,78 du biphényle au quaterphényle).

(*b*) Calculée en négligeant l'hyperconjugaison des CH_2.

(*c*) Différence entre l'énergie de résonance du dibenzanthracène correspondant et celle du benzo-1.2 anthracène.

(*d*) Évaluée à l'aide de la p. h. o. o. du naphtalène en utilisant le fait que l'abaissement de la p. h. o. o. en passant du benzène au *p*-terphényle est de 0,407 β.

(*e*) Valeur dans le pyrène.

(*f*) Évaluée à partir de la p. h. o. o. du benzanthracène par perturbations.

in vivo d'une faible quantité des premières de ces molécules ne suffise pour provoquer une cancérisation plus prononcée que ne le ferait la réapparition d'une grande quantité des secondes substances.

2° En revanche, le pouvoir donneur d'électrons, mesuré par la valeur de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée, évolue paral-

lèlement au pouvoir cancérogène des composés hydroaromatiques : il est le plus grand pour les dihydrodibenzopyrènes, le plus faible pour les tétrahydrodibenzacridines et a une valeur intermédiaire dans le tétrahydrobenzopyrène. Dans ces conditions, il paraît naturel de tirer de ces résultats a conclusion que, *pour autant que l'activité cancérogène des composés hydroaromatiques soit due à leur transformation* in vivo *en composés aromatiques correspondants, le facteur essentiel responsable de l'aptitude de ces substances à subir cette transformation est leur pouvoir donneur d'électrons*, mesuré par l'énergie de leur plus haute orbitale occupée. Ces transformations rentreraient ainsi dans le cadre général paraissant gouverner les oxydoréductions enzymatiques ([3]). Elles s'apparenteraient en particulier aux oxydoréductions s'opérant sur les coenzymes de l'acide folique qui sont également des dérivés hydroaromatiques ([4]).

(*) Séance du 7 novembre 1960.

([1]) A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955.

([2]) A. LACASSAGNE, N. P. BUU HOÏ, F. ZAJDELA et P. JACQUIGNON, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1322.

([3]) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Proc. of the Natl. Acad. of Science*, U. S. A., 45, 1959, p. 136.

([4]) A. M. PERAULT et B. PULLMAN, *Biochimica et Biophysica Acta* (sous presse).

La séance est levée à 15 h. 40 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 NOVEMBRE 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

M. **Arnaud Denjoy** s'exprime en ces termes :

L'Académie des Sciences de Paris avait reçu, de la part de l'Académie romaine des « Lincei », l'invitation de se joindre à celle-ci pour célébrer le centenaire de la naissance de **Vito Volterra** qui, Associé étranger de notre Compagnie, était à toutes deux un de leurs plus éminents membres communs.

Vito Volterra fut un grand ami de la France. Il était lié par une affection quasi fraternelle à notre vénéré doyen Jacques Hadamard, à Émile Borel, à Henri Lebesgue. Au milieu de ses collègues parisiens il nous apparaissait comme l'un des nôtres et non pas comme un étranger. Quand le régime despotique s'établit en Italie, Volterra, sénateur du royaume, et que l'on n'avait pas osé destituer, tint tête courageusement au maître de l'heure, ce qui ne fut pas sans conséquences brutales, sinon pour lui, du moins pour certains des siens. Le respect dont Vito Volterra était entouré n'en fut pas diminué parmi ses admirateurs.

Sur le plan scientifique, l'action de Volterra sur les travaux de l'École mathématique française fut importante. En donnant l'exemple d'une fonction qui, étant la dérivée d'une fonction continue, était à la fois bornée et non intégrable par la méthode de Riemann, Volterra posait impérieusement le problème de trouver une nouvelle définition de l'intégrale, pour permettre le calcul de la fonction primitive de toute dérivée bornée. Quelques années plus tard, Henri Lebesgue répondait à cet appel en découvrant son illustre intégrale.

Volterra, créa l'Analyse fonctionnelle, l'étude des nombres qui dépendent non pas de plusieurs autres, mais d'une infinité comme la longueur d'une courbe, l'aire intérieure d'une ligne fermée, etc. MM. Hadamard, Lévy, Fréchet s'attaquèrent sans retard aux immenses problèmes posés par cette vaste discipline nouvelle.

Notre confrère M. Pérès dut à Volterra son initiation à la recherche mathématique, et l'inspiration des premiers travaux de sa remarquable œuvre d'analyste.

Ces diverses raisons justifiaient notre Académie de s'associer pleinement à la célébration de ce centenaire.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Paris, aujourd'hui 28 novembre, de M. **Jules Baillaud**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Charles Maurain**.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Louis Fage** signale à l'Académie la présence de M. **Haakon Mosby**, Directeur de l'Institut de Géophysique de Bergen, et M. **Emmanuel Fauré-Fremiet** celle de Mlle **Laura Kaufman**, Professeur émérite de l'Université de Lublin, Membre de l'Académie polonaise des sciences. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Gino Cassinis**, Correspondant de l'Académie, adresse des condoléances à l'occasion de la mort de M. **Albert Pérard**.

M. **Édouard Belin**, Grand-Maître de l'Ordre du mérite pour la recherche et l'invention, annonce que des décisions seront prises au début de 1961 en vue de la prochaine promotion de l'**ordre du mérite pour la recherche et l'invention**.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté, accepté en la séance du 20 avril 1960 et enregistré sous le n° 14.072 est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera classé.

M. **Joseph Pérès** présente l'Ouvrage de Vito Volterra et Enrico Volterra, intitulé : *Sur les distorsions des corps élastiques* (*théorie et applications*) (fasc. CXLVII du *Mémorial des Sciences mathématiques*) dont il a écrit la Préface. Cette publication vient remplir un souhait formé par Vito Volterra à la fin de sa vie : celui de voir les Leçons qu'il avait faites à Paris sur le sujet complétées par son fils Enrico en ce qui concerne les développements ultérieurs et les applications à la technique des Constructions.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Maurice Collignon**, le fascicule VI : (*Tithonique*), de son *Atlas des fossiles caractéristiques de Madagascar;*

— par M. **Henri Gaussen**, la *Carte de la végétation de la France : Montauban,* par Paul Rey, établie par le Service de la Carte Phytogéographique, qu'il dirige.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Diagnostic chimique précoce et rapide de la grossesse*, par Boris Rybak et M. Levrier.

2° Franck Bourdier. *Quelques aperçus sur la paléontologie évolutive en France avant Darwin.* — *Trois siècles d'hypothèses sur l'origine et la transformation des êtres vivants* (1550-1859).

3° *The role of metal ions in the catalytic action of peptidases. Studies on Carnosinase from Swine Kidney,* by Andreas Rosenberg (Thèse, Uppsala).

4° Academia Republicii populare Romîne. Biblioteca medicală. A. Kreindler, E. Crighel, I. Stoica. *Epilepsia infantilă.*

5° Sveriges geologiska undersökning. Ser. Ba. N : R 21. *Karta över Berggrunden inom Västerbottens Fjällområde.* Upprättad av Helge G. Backlund och Percy Quensel. (Skala 1 : 200 000.)

6° *Annales Silesiæ*, published by Wrocław scientific Society. Volume I, n° 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'effet antihyperlipémiant exercé chez le Rat par l'héparine et le manuronate.* Note de M. **Léon Binet**, Mlles **Madeleine Marquis** et **Denise Quivy**.

Dans les conditions expérimentales choisies, le manuronate et l'héparine diminuent, tous deux, la densité optique du sérum, et réduisent de façon significative le taux des lipides sériques dosés selon Delsal.

Dans un précédent travail ([1]) effectué chez le Lapin, nous avions étudié comparativement l'effet de l'héparine et celui du manuronate sur l'hyperlipémie déterminée par un agent tensioactif (tween 80). Nous avions constaté qu'aucun des deux produits n'était capable de corriger l'hyperlipémie; seule la mobilité électrophorétique des lipoprotéines était accrue. En outre, l'héparine diminuait légèrement le taux des lipides totaux du sérum.

Il nous a paru intéressant, et c'est là l'objet du présent travail, de rechercher sur une autre espèce animale : le Rat, si l'héparine et le manuronate agissaient pareillement ou différemment sur l'hyperlipémie expérimentale.

Technique. — N'ayant pu déterminer chez le Rat à l'aide de tween ([2]) un accroissement des lipides sanguins et hépatiques, nous avons, selon Constantinides et coll. ([3]), pratiqué chez des rats de 200-250 g maintenus à jeun depuis 15-16 h, une surcharge d'huile de maïs, la quantité introduite à l'aide d'une sonde gastrique étant de 2 ml par 100 g. L'héparine (80 mg/kg) ou le manuronate (20 mg/kg) sont aussitôt injectés par voie sous-cutanée. L'animal est sacrifié au bout de 5 h; dans le sérum obtenu par centrifugation du sang recueilli après décapitation, nous avons dosé les lipides totaux selon Delsal, et déterminé la densité optique à l'aide de l'appareil de Bonet-Maury, sur le sérum dilué à 1/5. Nous avons remarqué, au cours de cette investigation, que l'opacité des sérums évoluait en fonction du temps; il convenait donc de mesurer la densité optique au bout d'un temps déterminé. Pour des raisons de commodité, nous avons choisi un délai de 20 h, le sérum étant, dans l'intervalle, maintenu à + 4° C.

Résultats. — Les données concernant la densité optique des sérums sont reproduites dans le tableau I, les taux des lipides étant indiqués dans le tableau II.

La densité optique des sérums est très abaissée dans les lots 2 (manuronate) et 3 (héparine), les résultats des deux groupes ne présentant pas entre eux de différence significative.

La variabilité de la vitesse de transit gastrique de l'huile chez le Rat, signalée par D. Cordier et coll. ([4]), se manifeste ici, dans le lot 1, par des variations individuelles notables de densité optique (tableau I) et de taux

TABLEAU I.

Densité optique des sérums de Rat.

	Lot 1 (huile).	Lot 2 (huile + manuronate).	Lot 3 (huile + héparine Hoffmann La Roche).
	52,70	4,00	6,35
	164,20	7,90	4,75
	32,10	15,65	5,00
	148,00	4,80	5,70
	52,65	3,10	6,45
	44,80	4,10	6,00
	19,50	3,50	4,70
	40,50	3,30	9,60
	61,85	3,15	4,20
	30,25	2,60	5,00
Moyenne.....	64,55 ± 50,05	5,21 ± 3,60	5,77 ± 1,54
Coeff. de var.	38,80	3,01	0,41

TABLEAU II.

Lipides totaux des sérums de Rat (en g °/₀₀).

	Lot 1 (huile).	Lot 2 (huile + manuronate).	Lot 3 (huile + héparine).
	4,85	3,16	1,76
	7,50	4,40	1,95
	4,36	3,10	1,25
	5,73	3,30	1,23
	4,13	3,38	1,41
	3,43	3,37	1,31
	2,23	2,43	2,10
	3,72	2,50	1,86
	4,18	2,35	2,30
	3,18	2,90	2,81
Moyenne.....	4,31 ± 1,26	3,09 ± 0,60	1,80 ± 0,515
Coeff. de var.	0,464	0,118	0,286

lipidique (tableau II), et elle est illustrée plus encore par la valeur énorme du coefficient de variation (variance/moyenne des effets).

Le manuronate exerce sur le taux lipidique du sérum un effet significatif, et l'héparine un effet hautement significatif.

Il convient d'ajouter que les doses d'héparine sont quadruples de celles du manuronate; ces proportions étaient indiquées par Schüler et coll. ([5]). A vrai dire, ces auteurs utilisent des doses beaucoup plus faibles que les nôtres. Ils recherchent la dose liminaire d'héparine (0,7 mg/kg) ou de manuronate (0,2 mg/kg) susceptible de clarifier le sérum hyperlipémique

du Rat, et évaluent respectivement à 3,2 et 0,75 mg/kg les quantités d'héparine et de manuronate capables de déclencher une clarification de 50 %.

Dans nos conditions expérimentales, 20 mg/kg de manuronate ou 80 mg/kg d'héparine réduisent la densité optique de 91,93 ou 91,06 % respectivement; donc pas de différence significative entre les effets de l'un et de l'autre produit. Au contraire, dans le cas des lipides totaux, on note un abaissement de 28,35 % pour le manuronate, et de 58,25 % pour l'héparine.

Nous avons ensuite recherché l'action de doses plus faibles de ces deux produits : 10 mg d'héparine (lot 4) et 2,5 mg de manuronate (lot 5); ce dernier composé étant encore utilisé à une dose quatre fois moindre que l'héparine.

Le tableau III résume toute notre expérimentation.

Voici nos résultats :

1° pour les deux quantités d'héparine utilisées, l'abaissement de la densité optique est du même ordre, le taux des lipides étant seulement diminué de façon modérée pour les doses faibles;

2° la dose faible de manuronate diminue légèrement la densité optique, mais n'agit pratiquement pas sur les lipides totaux.

TABLEAU III.

	Lot 2 (20 mg/kg de manuronate).	Lot 3 (80 mg/kg d'héparine).	Lot 4 (10 mg/kg d'héparine).	Lot 5 (2,5 mg/kg de manuronate).
Abaissement moyen % de la densité optique	91,93	91,06	88,02	31,40
Abaissement moyen % des lipides totaux	28,35	58,25	24,13	5,76

A la lecture de ce tableau, on constate que les doses faibles d'héparine (10 mg/kg) exercent, sur la densité optique et le taux lipidique du sérum, une action de même intensité que le manuronate, employé à raison de 20 mg/kg. Il ne semble donc pas justifié, comme l'ont indiqué certains chercheurs, d'attribuer au manuronate un effet clarifiant quatre fois plus intense que celui de l'héparine.

(1) L. BINET, M. MARQUIS et D. QUIVY, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2693.

(2) Les conditions expérimentales choisies par L. Zizine (*Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2693) avaient déclenché, chez le Rat soumis à des injections de Triton W. R. 1339, une hypercholestérolémie notoire (taux décuplé).

(3) P. CONSTANTINIDES, A. CAIRUS et A. WERNER, *Arch. int. Pharmacodyn.*, 99, 1954, p. 334-345.

(4) D. CORDIER et Y. PIÉRY, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 730-732.

(5) W. SCHÜLER, G. MÜLLER et F. MAIER, *Schweiz. med. Woch.*, 87, 1957, p. 787-790.

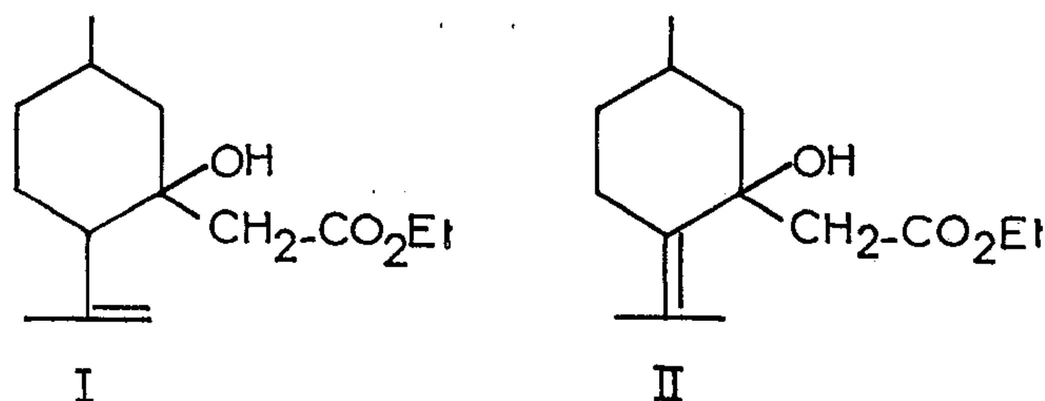
(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La réaction de Réformatsky sur la pulégone.* Note de M. **Max Mousseron**, Mme **Magdeleine Mousseron-Canet** et M. **Joseph Neyrolles**.

Deux alcools-esters se forment dans la réaction de Réformatsky sur la pulégone; l'un d'entre eux porte une double liaison méthénique et semble devoir être attribué à la présence d'isopulégone formée au cours d'une énolisation spontanée de la pulégone pendant la réaction. Ces deux alcools, par déshydratation, donnent naissance au même mélange de δ-lactones.

La pulégone utilisée, λ_{max} 253 mμ, $\varepsilon = 7\,000$ [1], ne présentait pas dans l'infrarouge de bandes méthéniques appréciables pouvant faire envisager la présence d'isopulégone.

La réaction de Réformatsky est difficile à réaliser sur la pulégone en raison de sa forte énolisation [2]; avec le bromacétate d'éthyle, deux alcools-esters en proportions équimoléculaires prennent naissance; la chromatographie sur alumine neutre a permis une bonne séparation de ces deux alcools. L'alcool (I) dont le spectre infrarouge présente une forte bande méthénique à 11,23 μ est obtenu dans les premiers éluats effectués à l'aide d'hexane anhydre. $[\alpha]_D^{25} + 19°$ ($CHCl_3$), $C_{14}H_{24}O_3$, calculé %, C 70,00; H 10,00; trouvé %, C 70,05; H 10,03. L'alcool allylique (II) est obtenu par élution au benzène anhydre. Son spectre infrarouge ne présente aucune bande méthénique; $[\alpha]_D^{25} + 39°$ ($CHCl_3$), $C_{14}H_{24}O_3$, calculé %, C 70,00; H 10,00; trouvé %, C 70,13; H 10,07.

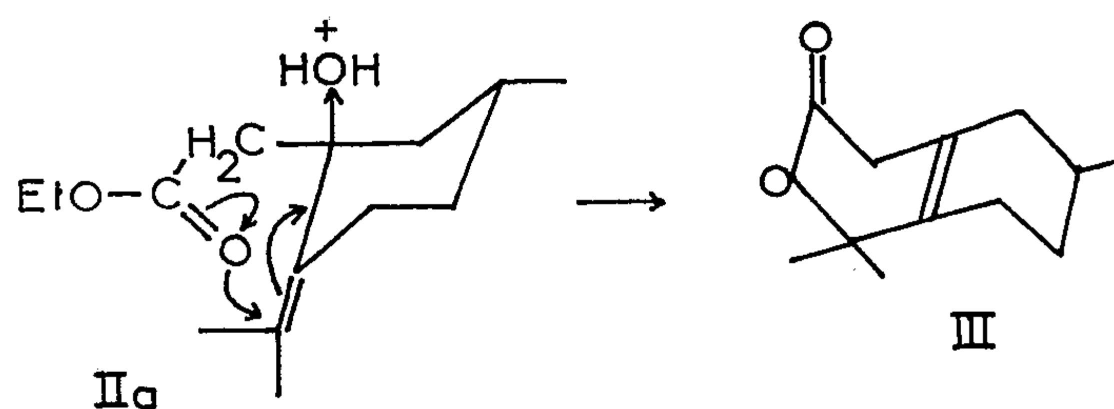


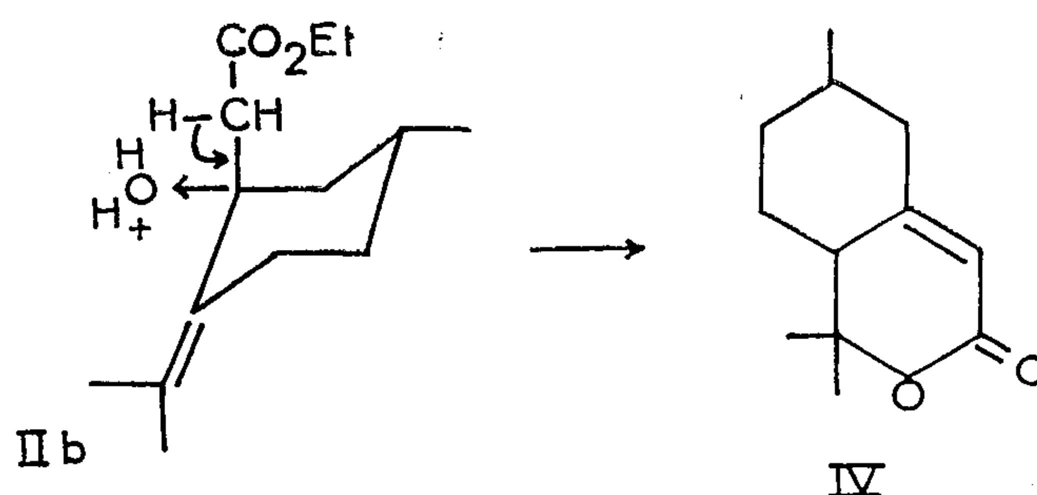
I II

La conformation de la pulégone étant déterminée, l'alcool (II) peut exister sous deux formes stériques isomères dont la plus favorisée portera la chaîne —CH_2CO_2Et en position équatoriale.

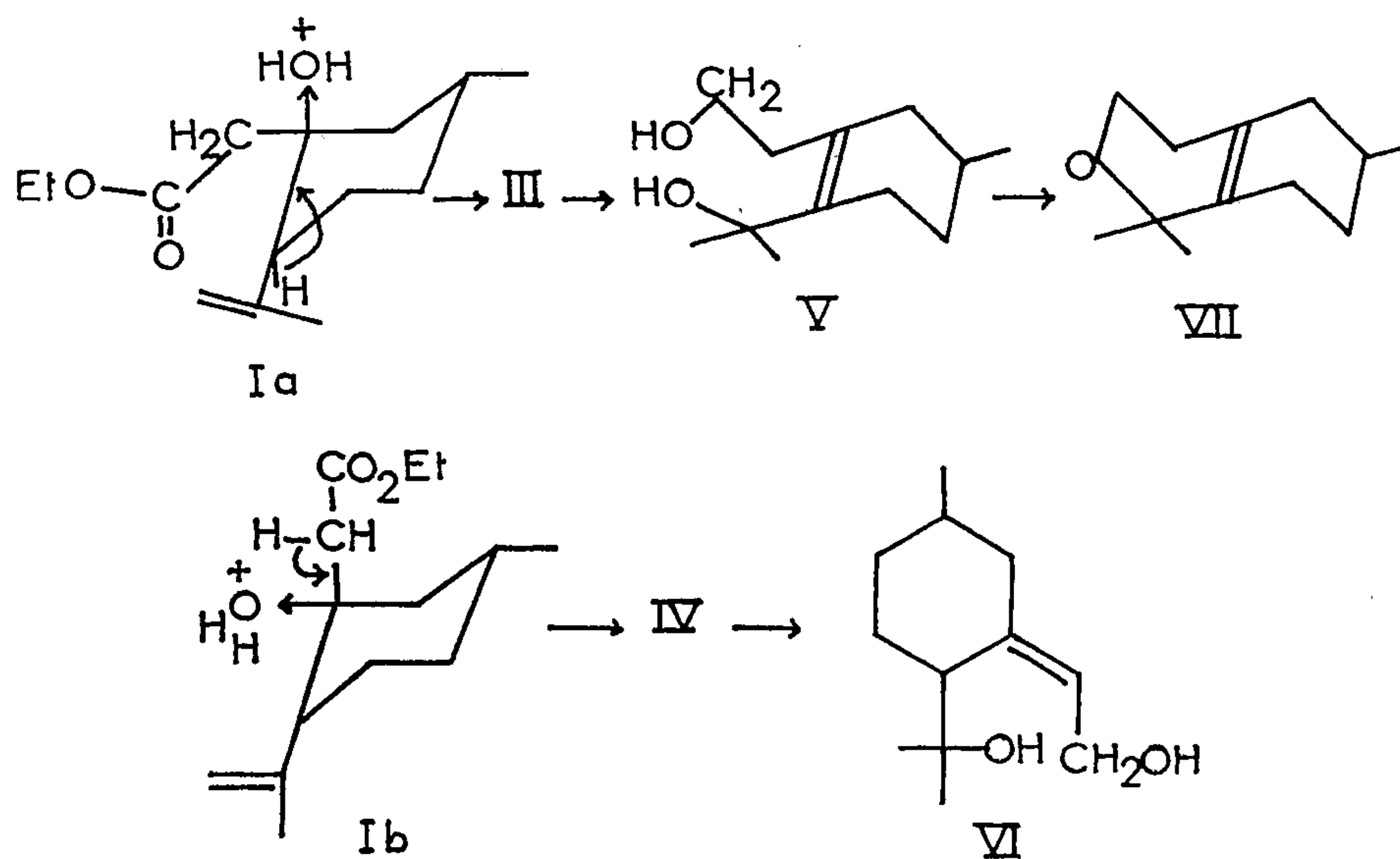
La déshydratation de l'alcool-ester (II) a donné naissance à un mélange de deux δ-lactones séparées par cristallisation fractionnée. L'une (III) qui constitue 80 % du mélange présente les constantes suivantes : F 81° $[\alpha]_D^{24} + 1°,19$ ($CHCl_3$), $C_{12}H_{18}O_2$, calculé %, C 74,22; H 9,27; trouvé %, C 74,18; H 9,25; C=O lactone 5,76 μ; ultraviolet, absorption nulle [3]. Dans les eaux de cristallisation on retire une autre lactone (IV) F 43° $[\alpha]_D^{23} + 0°,21$ ($CHCl_3$), $C_{12}H_{18}O_2$, calculé %, C 74,22; H 9,27;

trouvé %, C 74,37; H 9,30, C=O, δ-lactone 5,80 μ; λ_{max} 227 mμ, ε = 7 500 [4].





La déshydratation de l'alcool-ester méthénique (I) a conduit aux mêmes proportions du mélange des δ-lactones (III) et (IV).



La formation de (III) et (IV) peut s'interpréter à partir de (I) et (II) en envisageant, soit deux conformations *a* et *b* pour chacun des alcools-esters [5], les formes portant OH en position axiale étant favorisées et donnant l'élimination de type endo [δ-lactone (III)], l'autre isomère donnant l'élimination de type exo [δ-lactone α, β-éthylénique (IV)], soit la compé-

tition de deux mécanismes pour la seule conformation *a*; expérimentalement, en effet, nous n'avons pu mettre en évidence les séries *a* et *b* des alcools (I) et (II); le mécanisme concerté conduirait à (III) alors qu'un mécanisme par carbonium conduirait à (IV).

Grâce à l'absorption aux ultraviolets l'emplacement de la double liaison entre α, β de la δ-lactone (IV) est sans ambiguïté. L'insaturation en β, γ de la δ-lactone (III) a été prouvée par l'étude spectrale du glycol obtenu par réduction du cycle lactonique par $AlLiH_4$. Ce diol (V), F 74°, $C_{12}H_{22}O_2$, calculé %, C 72,68; H 11,18; trouvé %, C 72,57; H 11,21, examiné aux infrarouges (FLi) montre OH libre primaire à 2,750 μ; OH libre tertiaire allylique à 2,775 μ; OH associés intra et intermoléculairement à 2,88 et 3,02 μ. Afin d'effectuer une comparaison, (IV) a également été convertie par $AlLiH_4$ en diol (VI). $C_{12}H_{22}O_2$, calculé %, C 72,68; H 11,18; trouvé %, C 72,51; H 11,29. (VI) examiné aux infrarouges (FLi) montre la bande OH libre primaire et allylique dont l'emplacement à 2,770 μ est confondu avec celui de OH libre tertiaire non allylique; OH associé intramoléculairement est à 2,875 μ. Le glycol (V) subit une déshydratation quasi spontanée en oxyde (VII) $É_{0,1}$ 85°, $C_{12}H_{20}O_3$, calculé %, C 79,94; H 11,18; trouvé %, C 80,07; H 11,22; bande C—O—C 9,15 et 10,32 μ.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) TURNER et VOITLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1408.
(2) NEWMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2131.
(3) NEWMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5245.
(4) MC ELVAIN et EISENBRAUN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1599; ROSENKRANTZ et GUT, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 1000.
(5) LEVINE et WALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3394.

(*École Nationale supérieure de Chimie, Montpellier.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES GROUPES. — *Les groupes fondamentaux et leur décomposition en produit quasi libre.* Note (*) de Mlle **Sophie Piccard**, présentée par M. Paul Montel.

Définition 1. — Nous disons qu'un groupe G est *fondamental* s'il possède un système irréductible d'éléments générateurs appelé aussi *base* de G. Nous disons qu'un ensemble A de générateurs a_λ, $\lambda \in \Lambda$, de G est irréductible si, quel que soit le sous-ensemble fini A^* de A, il n'existe aucun sous-ensemble B de G, de puissance inférieure à celle de A^* et tel que tout élément de A^* puisse être obtenu par composition finie d'éléments de B.

Tous les groupes d'ordre fini, les groupes libres, les groupes quasi-libres [1] et beaucoup d'autres groupes sont fondamentaux. Mais il existe aussi une infinité de groupes qui ne le sont pas. Ainsi, par exemple, le groupe $\mathfrak{A}$ de transformations de l'ensemble des nombres entiers composé de toutes les substitutions paires dont les éléments forment un ensemble fini quelconque de nombres entiers également quelconques ne possède aucune base. C'est un groupe périodique (tous ses éléments sont d'ordre fini), d'ordre infini qui ne saurait posséder de système fini de générateurs du fait qu'un nombre fini de substitutions engendrent un groupe d'ordre fini. Or tout système infini de générateurs de G est réductible, puisque quel que soit l'entier $n > 3$, si grand soit-il, l'alterné A_n de degré n est comme on sait, à base du second ordre. Le groupe $\mathfrak{A}$ ne possède donc aucune base.

On obtient également un groupe dépourvu de bases en envisageant l'ensemble de tous les nombres premiers $p_1, p_2, p_3, \ldots$ pris dans l'ordre de leur grandeur croissante ($p_1 = 2$, $p_2 = 3$, $p_3 = 5$, $\ldots$), puis en considérant les cycles $C_1 = (1, 2)$, $C_2 = (3, 4, 5)$, $\ldots$ et, en général, quel que soit l'entier $n > 1$, $C_n = (N+1, N+2, \ldots, N+p_n)$, N désignant le plus grand entier positif permuté par le cycle C_{n-1}. Soit G le groupe de transformations des entiers positifs engendré par les cycles $C_1, C_2, \ldots$. C'est un groupe périodique d'ordre infini et ce groupe aussi est dépourvu de bases, puisqu'il ne saurait être engendré par un nombre fini d'éléments, car tous ses éléments sont des substitutions et qu'un nombre fini, si grand soit-il, de substitutions engendre un groupe d'ordre fini. Or, quel que soit l'entier $n > 2$ si grand soit-il, et quel que soit le système formé de n cycles de l'ensemble $C_1, C_2, \ldots$, on peut remplacer ces n cycles par un élément unique de G, notamment le produit de tous les cycles du système considéré,

produit dont tous les cycles du système considéré sont des itérés. Donc le groupe G est également dépourvu de base.

Le groupe additif des nombres rationnels est, comme on sait, également dépourvu de base. Et il est aisé de multiplier les exemples.

DÉFINITION 2. — Nous disons qu'un groupe fondamental G est décomposé en le *produit quasi libre* de ses sous-groupes fondamentaux G_λ, $\lambda \in \Lambda$, si les sous-groupes G_λ engendrent G et si, quelle que soit la base A_λ du groupe G_λ, $\lambda \in \Lambda$, l'ensemble $A = \bigcup_{\lambda \in \Lambda} A_\lambda$ constitue une base de G, et, si tel est le cas, nous écrivons

$$G = \prod_{\lambda \in \Lambda}^{**} G_\lambda. \tag{1}$$

Les groupes G_λ sont dits les *facteurs fondamentaux de G*.

Le produit quasi libre présente de grandes analogies avec le produit libre. Comme ce dernier produit, il est susceptible de prolongement et de raccourcissement. On a notamment les propositions suivantes :

PROPOSITION 1. — Si un groupe fondamental G est décomposé en produit quasi libre (1) et si chacun des facteurs fondamentaux G_λ est à son tour décomposable en produit quasi libre

$$G_\lambda = \prod_{\mu}^{**} G_{\lambda\mu}, \tag{2}$$

en remplaçant dans le second membre de (1) chacun des facteurs G_λ par sa décomposition (2), on obtient une nouvelle décomposition de G en produit quasi libre.

PROPOSITION 2. — Si un groupe fondamental G est décomposé en produit quasi libre suivant la formule (1), on peut remplacer dans le second membre de la formule (1) tout système de facteurs fondamentaux par le groupe qu'ils engendrent et l'on obtient de nouveau une décomposition de G en produit quasi libre.

PROPOSITION 3. — Tout groupe fondamental G est le produit quasi libre des groupes cycliques engendrés par les éléments de l'une quelconque de ses bases.

DÉFINITION 3. — Nous disons qu'un *élément* d'un groupe fondamental G est *fondamental* s'il fait partie d'une base au moins de G.

PROPOSITION 4. — Si un groupe fondamental G est décomposé en produit quasi libre (1), tout élément fondamental d'un facteur fondamental G_λ est aussi un élément fondamental de G.

PROPOSITION 5. — Les facteurs fondamentaux de la décomposition (1) d'un groupe fondamental G en produit quasi libre peuvent avoir des éléments $\neq 1$ communs (1 désignant l'élément neutre de G), ils peuvent

même en avoir une infinité, mais, quel que soit le facteur G_λ de cette décomposition, aucun élément fondamental de G_λ ne fait partie du groupe engendré par tous les autres facteurs du produit.

Proposition 6. — Si un groupe fondamental G est décomposé en produit quasi libre (1), le sous-groupe G^* de G engendré par un nombre quelconque de facteurs fondamentaux G_λ est lui aussi un sous-groupe fondamental de G, c'est-à-dire un sous-groupe qui possède des bases.

Proposition 7. — Tout élément fondamental d'un groupe fondamental G qui fait partie d'un sous-groupe fondamental G^* de G n'est pas forcément un élément fondamental de G^*. En effet, soit, par exemple, S_5 le groupe symétrique de degré 5 dont les éléments sont les substitutions des nombres 1, 2, 3, 4, 5. La transposition (1, 2) est un élément fondamental de S_5 qui fait partie de la base (1, 2), (1, 2, 3, 4, 5) de ce groupe. (1, 2) fait partie du sous-groupe cyclique G_6 de S_5, engendré par la substitution $a = (1, 2)(3, 4, 5)$, mais ce n'est pas un élément fondamental de G_6 qui n'a que deux bases : a et a^{-1}.

Proposition 8. — Quel que soit l'entier $n \geqq 2$, toute substitution non identique du groupe symétrique S_n de degré n est un élément fondamental de ce groupe, à la seule exception des doubles transpositions du groupe S_4 qui font partie du groupe de Klein : (1, 2) (3, 4), (1, 3) (2, 4), (1, 4) (2, 3), substitutions qui ne font partie d'aucune base de S_4.

Proposition 9. — Quel que soit l'entier $n \geqq 3$, tout élément non neutre du groupe alterné A_n de degré n est un élément fondamental de ce groupe.

Proposition 10. — Tout élément fondamental (libre) d'un groupe libre G qui appartient à un sous-groupe G^* de G est aussi un élément fondamental de G^*.

Proposition 11. — Si G est un groupe libre (quasi libre), seuls les éléments libres (quasi libres) de G sont fondamentaux et la puissance de l'ensemble des éléments non fondamentaux est égale à celle de l'ensemble des éléments fondamentaux, si G n'est pas cyclique.

Proposition 12. — L'ensemble des éléments non fondamentaux de tout groupe quasi libre G ne forme pas un sous-groupe de G, mais il est générateur du groupe G tout entier.

Proposition 13. — Aucun élément faisant partie du sous-groupe des commutateurs d'un groupe quasi libre n'est fondamental.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) Un groupe multiplicatif est dit quasi libre s'il possède un système de générateurs liés uniquement par des relations quasi triviales de la forme $f(a_{\lambda_1}, a_{\lambda_2}, \ldots, a_{\lambda_r}) = 1$ où f est une composition finie des éléments $a_{\lambda_1}, a_{\lambda_2}, \ldots, a_{\lambda_r}$ de A, de degré nul par rapport à chacun de ces éléments. Voir *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3260.

TOPOLOGIE. — *Cohomologie non abélienne et classes caractéristiques.* Note de M. **Nguyêndinhngoc**, présentée par M. René Garnier.

Généralisation de l'isomorphisme $H^1(X, \underline{C}_c^*) \cong H^2(X, Z)$ et application à la suite exacte de cohomologie non abélienne prolongée.

Cette Note fait suite à une Note antérieure [1] dont nous utilisons les notations, hypothèses et résultats.

Nous nous proposons d'étudier une relation entre les ensembles de cohomologie non abélienne $H^1(X, \underline{G})$, $H^2(X, \underline{G})$ et les groupes abéliens $H^{n+1}(X, \pi_n(G))$, $H^{n+2}(X, \pi_n(G))$ où G est un groupe topologique $(n-1)$-connexe, $n > 0$. La relation trouvée sera appliquée au cas de la suite exacte de cohomologie non abélienne prolongée [1], [4].

Théorème 1. — *Il existe une application canonique* ∂^1_{n+1} *de* $H^1(X, \underline{G})$ *dans* $H^{n+1}(X, \pi_n(G))$ *appliquant une classe de cohomologie non abélienne* $[\xi]$ *sur la classe caractéristique* $\partial^1_{n+1}([\xi])$ *de* $[\xi]$. *Si* G *est abélien,* ∂^1_{n+1} *devient un homomorphisme de groupes. Si* G *est de type* $K(\pi_n(G), n)$ *alors* ∂^1_{n+1} *est un isomorphisme.*

La démonstration s'appuie sur les lemmes suivants, où $P^{(n)}$ désigne le $n^{\text{ième}}$ terme du système de Postnikov [3b], [5] de P, et $P^{(n-1)}$, la fibre de la fibration de Postnikov $P \to P^{(n)}$.

Lemme 1. — *Soit* E *un espace fibré sur* X *dont la fibre* F *est* $(n-1)$-*connexe. On peut toujours associer canoniquement* [6a] *à* E *un espace fibré* E' *sur* X, *de fibre* $F^{(n)}$.

Lemme 2 [6b]. — $\overline{W}(\hat{G}^{(n)})$ *est isomorphe à* $\overline{W}(\hat{G})^{(n+1)}$.

Soit I le composé des isomorphismes suivants :

$$\pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\hat{G})^{(n+1)}] \cong \pi_0[\hat{X}, K(\pi_n(\hat{G}), n+1)] \cong H^{n+1}(X, \pi_n(G)).$$

D'après les lemmes 1 et 2 on a une application canonique

$$p_*^{(n+1)}: \quad \pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\hat{G})] \to \pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\hat{G}^{(n)})] \cong \pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\hat{G})^{(n+1)}]$$

et, par composition [1], l'application canonique

$$I \circ p_*^{(n+1)} \circ \pi \circ \Sigma_0^{-1} = \partial^1_{n+1}: \quad H^1(X, \underline{G}) \to H^{n+1}(X, \pi_n(G))$$

appliquant $[\xi]$ sur $\partial^1_{n+1}([\xi])$.

En remarquant l'exactitude [6c] de la suite

$$\pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\hat{G}^{(n-1)})] \to \pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\hat{G})] \to \pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\hat{G}^{(n)})]$$

on peut démontrer le

Lemme 3. — *La classe* $\partial^1_{n+1}([\xi])$ *est l'obstruction primaire à l'existence d'une section continue dans l'espace fibré défini à un isomorphisme près par* $[\xi]$, *autrement dit* $\partial^1_{n+1}([\xi])$ *est la classe caractéristique de* $[\xi]$.

On vérifie ensuite la fonctorialité de ∂^1_{n+1}. Si G est abélien on voit que $p_*^{(n+1)}$ est un homomorphisme de groupes. Si G est de type $K(\pi_n(G), n)$ alors $\overline{W}(G)$ est de type $K(\pi_n(G), n+1)$ et il s'ensuit, après des vérifications immédiates, que ∂^1_{n+1} est un isomorphisme.

Corollaire (2). — *L'application cobord* $\partial^1_2 : H^1(X, \underline{C}^*_c) \to H^2(X, Z)$ *est un isomorphisme et* $\partial^1_2([\xi]) = c_1([\xi])$, *première classe de Chern de* $[\xi]$.

Considérons maintenant un espace fibré sur X de fibre $\overline{W}(G)$. D'après le lemme 1 on peut lui associer de façon canonique un espace fibré sur X de fibre $\overline{W}(G)^{(n+1)}$. En remarquant le fait que (7) tout espace fibré de fibre $K(\pi, m)$ est canoniquement associé à un espace fibré principal dont la fibre est de type $K(\pi, m)$, on voit comme précédemment qu'il existe une application canonique de $\pi_0[\hat{X}, \overline{W}(A[\overline{W}(\hat{G}])]$ dans

$$\pi_0[\hat{X}, K(\pi_n(\hat{G}), n+2)] \cong H^{n+2}(X, \pi_n(G)).$$

D'après la définition (4) de $H^2(X, G)$ nous avons, après des vérifications immédiates, le

Théorème 2. — *Il existe une application canonique*

$$\rho : H^2(X, \underline{G}) \to H^{n+2}(X, \pi_n(G)).$$

Si G *est abélien,* ρ *devient un homomorphisme de groupes. Si* G *est de type* $K(\pi_n(G), n)$ *alors* ρ *est un isomorphisme.*

Application. — Soit maintenant une suite exacte de groupes $(n-1)$-connexes $e \to G \to G' \to G'' \to e$. On a la fibration de Kan (3a)

$$\hat{e} \to \hat{G} \to \hat{G}' \to \hat{G}'' \to \hat{e}.$$

La classe caractéristique $k^{n+1} \in H^{n+1}(\hat{G}'', H_n(\hat{G}))$ définit (par le théorème des coefficients universels) un homomorphisme

$$\partial : \pi_{n+1}(\hat{G}'') \to H_{n+1}(\hat{G}'') \to H_n(\hat{G}) \cong \pi(\hat{G}),$$

d'où la suite exacte

$$0 \to \pi_n(\hat{G})/\operatorname{Im}\partial \to \pi_n(\hat{G}') \to \pi_n(\hat{G}'') \to 0.$$

En appliquant les théorèmes 1 et 2 nous en déduisons le diagramme (H) suivant :

$$\begin{array}{ccccccc}
\to H^1(X, \underline{G}) & \longrightarrow & H^1(X, \underline{G}') & \longrightarrow & H^1(X, \underline{G}'') & \xrightarrow{\partial^1_*} & H^2(X, G) \\
\downarrow & & & & & & \downarrow \\
H^{n+1}(X, \pi_n(G)) & & \Big\downarrow & & \Big\downarrow & & H^{n+2}(X, \pi_n(G)) \\
\downarrow & & & & & & \downarrow \\
0 \to H^{n+1}(X, \pi_n(G)/\operatorname{Im}\partial) & \to & H^{n+1}(X, \pi_n(G')) & \to & H^{n+1}(X, \pi_n(G'')) & \to & H^{n+1}(X, \pi_n(G)/\operatorname{Im}\partial) \to
\end{array}$$

Proposition. — *Le diagramme* (H) *est commutatif.*

Remarque 1. — Si la suite exacte considérée est $0 \to Z \to C \to C^* \to 0$, en remplaçant $G = Z$ par $K(Z, 0)$ dans la définition (4) de $H^2(X, \underline{G})$, on obtient $H^2(X, Z)$ car $\overline{W}^2(K(Z, 0)) = K(Z, 2)$ (3a), (3b). Dans ce cas,

l'isomorphisme $\partial_2^1 : H^1(X, \underline{C}_c^*) \cong H^2(X, Z)$ et l'application ∂_*^1 définie dans [4] coïncident.

Remarque 2. — L'hypothèse que le groupe G soit $(n-1)$-connexe, $n > 0$, n'est pas restrictive, car si le groupe connexe G opère transitivement sur une fibre-type F qui est $(n-1)$-connexe alors d'après [6c] on peut toujours réduire le groupe structural G à $G^{[n-1]}$ qui est $(n-1)$-connexe et l'on est ramené au cas examiné plus haut.

(1) P. Dedecker, travaux cités dans (4) et Séminaire C. Ehresmann, Paris, 1959-1960.

(2) F. Hirzebruch, *Neue top. Meth. in der alg. Geom. Erg. der Math. u. i. G.*, 1956

(3) J. C. Moore, *a. Lect. on Homot. Theory*, Princeton, 1955-1956, multig.; *b. Symp. Intern. de Topol. alg.*, Mexico, 1956, Univ. Nac. Aut. de México et UNESCO, 1958, p. 232-247.

(4) Nguyêndinhngoc, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3438.

(5) M. M. Postnikov, *Doklady A.N.S.S.S.R.*, 76, n° 3, 1951, p. 359-362 et n° 6, p. 789-791; 79, n° 4, p. 573-576 (en russe).

(6) Wei shu Shih, *a.* Manuscrit non publié; *b. Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3145; *c. ibid.*, 251, 1960, p. 1331.

(7) R. Thom, *Coll. Topol. alg.*, Louvain, 1956, p. 29-39.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les espaces de Banach à base absolue, canoniquement équivalents à un dual d'espace de Banach.* Note (*) de M. **Ivan Singer**, présentée par M. Paul Montel.

1. Dans la démonstration du théorème de la Note précédente [1] nous avons utilisé l'affirmation suivante de S. Karlin [2] : *Pour un espace de Banach* E *à base absolue, la condition* [3]

(*f*) E *ne contient aucun sous-espace isomorphe à* c_0, *entraîne*

(*c*) E *est équivalent à un dual d'espace de Banach.*

Mais cette affirmation de S. Karlin est inexacte. Voici, en effet, un exemple contraire [4] : Soit

$$E = \left\{ x = \{\xi_n\} \in l \;\middle|\; \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n}{n+1} \xi_n = 0 \right\}.$$

Comme E est un hyperplan fermé de l'espace l, il est isomorphe [5] à l'hyperplan fermé $\{ x = \{\xi_n\} \in l \mid \xi_1 = 0 \}$ de l, donc il possède une base absolue. Comme E est un sous-espace fermé de l, il vérifie (*f*). D'autre part, en vertu d'une remarque de B. Grünbaum [4], la constante d'expansion de l'espace E n'est pas exacte, donc la boule unité de E ne peut être compacte pour aucune topologie faible $\sigma(E, V)$ $(V \subset E^*)$, donc [6] E ne peut pas vérifier (*c*).

Mentionnons que l'erreur dans la démonstration de Karlin se produit au moment où il affirme que la décomposition en somme directe $E^{**} = \psi(E) \dot{+} G^{\perp}$ [7] induit une projection *de norme* 1 de E^{**} sur $\psi(E)$.

2. Ainsi, nous devons corriger l'énoncé du théorème de la Note précédente [1]. Comme l'application construite par S. Karlin dans [2], théorème 9 est, toutefois, un *isomorphisme*, tous les raisonnements de [1] restent valables, si l'on y remplace « équivalent » par « isomorphe ». Nous pouvons donc remplacer l'énoncé de [1] par le théorème suivant :

Théorème 1. — *Soient* E, *un espace de Banach à base absolue* $\{x_n\}$ *et* $G = [f_n]$, *le sous-espace de* E^* *engendré par les* f_n, *où* $f_i(x_j) = \delta_{ij}$. *Les conditions suivantes sont équivalentes :*

(d') E *est canoniquement isomorphe* [8] *au dual* G^* *de* G.

(d'') E *est canoniquement isomorphe à un dual d'espace de Banach.*

(*d*) E *est isomorphe à un dual d'espace de Banach.*

(*e*) $\sup_{1 \leq n < +\infty} \left\| \sum_{i=1}^{n} a_i x_i \right\| < +\infty$ *entraîne que la série* $\sum_{i=1}^{\infty} a_i x_i$ *est convergente.*

(*f*) E *ne contient aucun sous-espace isomorphe à* c_0.

(*g*) E *est faiblement complet.*

3. On peut aussi obtenir l'équivalence des conditions ci-dessus aux conditions suivantes :

(*a*) E *est canoniquement équivalent au dual* G^* *de* G.

(*b*) E *est canoniquement équivalent à un dual d'espace de Banach.*

(*c*) E *est équivalent à un dual d'espace de Banach*, en imposant une restriction supplémentaire à la base $\{x_n\}$. Nous dirons que la base $\{x_n\}$ est (*p*)-*monotone*, s'il existe une permutation $\sigma(n)$ de l'ensemble $\mathfrak{N}$ de tous les entiers positifs, telle que $x_{\sigma(n)}$ soit une base monotone de E, au sens de [9], p. 67, définition 2 [10].

THÉORÈME 2. — *Soient* E, *un espace de Banach à base absolue et* (*p*)-*monotone* $\{x_n\}$ *et* $G = [f_n]$ *le sous-espace de* E^* *engendré par les* f_n, *où* $f_i(x_j) = \delta_{ij}$. *Alors toutes les conditions* (*a*)-(*g*) *sont équivalentes.*

Pour la démonstration, on n'a qu'à appliquer le raisonnement utilisé dans la Note précédente [1], en y remplaçant le renvoi à [2] par [9], p. 70, lemme 2 [11].

4. Le corollaire et la remarque 1° de la Note [1] ne sont pas affectés par ce qui précède. Dans la remarque 2° de [1] on doit, ou bien remplacer « canoniquement équivalent » par « canoniquement isomorphe », ou bien remplacer « base absolue » par « base absolue et (*p*)-monotone ». Enfin, dans la remarque 3° de [1], on doit remplacer « base absolue » par « base absolue et (*p*)-monotone ».

(*) Séance du 21 novembre 1960.

[1] I. SINGER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 620.

[2] S. KARLIN, *Duke Math. J.*, 15, 1948, p. 971-985; *voir*, p. 979, la remarque faite après le théorème 11.

[3] Nous conserverons les notations (*a*)-(*g*) de la Note [1], et nous répéterons aussi les énoncés explicites de ces conditions. Mentionnons que les conditions (*d'*) et (*d''*) de la Note présente ne figurent pas dans la Note [1].

[4] L'idée de cet exemple contraire nous a été suggérée par la lecture du travail de B. GRÜNBAUM, *Pacific J. Math.*, 10, 1960, p. 193-201.

[5] C. BESSAGA et A. PELCZYŃSKI, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, sér. sc. math. astr. phys., 8, 1960, p. 77-80.

[6] I. SINGER, *Bull. Math. Soc. Sc. math. phys. R. P. R.*, 2 (50), 1958, p. 449-462; *voir* le théorème 2 et le lemme 4.

[7] Rappelons que $\psi(E)$ désigne l'image canonique de E dans E^{**}, et que

$$G^{\perp} = \{\Phi \in E^{**} \mid \Phi(g) = 0 \quad \text{pour tout } g \in G\},$$

où G est le sous-espace de E^* qui figure dans le théorème 1 de la Note présente.

[8] Nous utilisons les termes « équivalent », « isomorphe », et « canoniquement équivalent » au sens expliqué dans [1], et le terme « canoniquement isomorphe » dans un sens évident.

[9] M. M. DAY, *Normed linear spaces*, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1958. Mentionnons que ce livre nous est devenu accessible après l'apparition de la Note précédente [1].

([10]) Rappelons cette définition : une base $\{x_n\}$ est dite *monotone*, si la fonction

$$\lambda_x(n) = \left\| \sum_{i=1}^{n} f_i(x)\, x_i \right\|$$

est, quel que soit l'élément $x \in \mathrm{E}$, non décroissante sur $\mathfrak{N}$.

([11]) Remarquons d'ailleurs, à propos de ce lemme de M. M. Day, le fait suivant : *on y a aussi l'implication réciproque* (iv) $\Rightarrow$ (iii), *donc les équivalences* (i) $\Leftrightarrow$ (ii) $\Leftrightarrow$ (iii) $\Leftrightarrow$ (iv). *En outre, ces conditions sont équivalentes à* :

(v) B *est canoniquement équivalent à un dual d'espace de Banach* ($= \Gamma^*$).

En effet, c'est une conséquence du théorème 5 de A. F. Ruston, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 53, 1957, p. 576-580, et du résultat plus fort obtenu par A. F. Ruston au cours de la démonstration de ce théorème.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *La différentielle d'Hadamard-Fréchet dans les espaces vectoriels topologiques.* Note (*) de M. **Manuel Balanzat**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Nous nous proposons dans cette Note d'étendre la théorie de la différentielle d'Hadamard-Fréchet au cas des applications entre deux espaces vectoriels topologiques. L'idée centrale de cette théorie se trouve dans un Mémoire de M. Fréchet ([1]) et a été développée par M. Ky Fan ([2]), M. Balanzat ([3]) et Mme S. F. L. de Foglio ([4]) dans le cas des espaces normés, vectoriels métrisables et $\mathcal{L}^*$ vectoriels, respectivement.

Sauf mention du contraire, tous les espaces que nous allons considérer seront des espaces vectoriels topologiques (au sens de Bourbaki) sur le corps des nombres réels et séparés. Avec la définition d'Hadamard-Fréchet nous avons pu, dans le cas de ces espaces, généraliser, d'une façon assez simple, un certain nombre des propriétés de la théorie classique de la différentielle. Nous ne donnerons dans cette Note que les propriétés relatives à la différentiabilité dans un point.

Nous partirons de la définition connue de la dérivée $g'(\lambda_0)$ de l'application $x = g(\lambda)$ des nombres réels dans un espace X et nous allons définir la différentielle de la façon suivante :

Définition. — *Soit $y = f(x)$ une application d'un espace* X *dans un autre* Y. *Nous dirons que f est différentiable, au point x_0, s'il existe une application linéaire et continue* D *de* X *dans* Y, *que nous appellerons la différentielle de f au point x_0, avec la propriété suivante :*

Quelle que soit l'application $x = g(\lambda)$, λ réel, dérivable en λ_0 et avec $g(\lambda_0) = x_0$, l'application $y = G(\lambda) = f[g(\lambda)]$ est dérivable en λ_0, et l'on a $G'(\lambda_0) = D[g'(\lambda_0)]$.

Nous avons pu démontrer les propriétés suivantes :

1. *Si* X *est le corps des nombres réels, la dérivabilité et la différentiabilité en x_0 sont équivalentes et l'on a* $D(\Delta x) = \Delta x . f'(x_0)$.

2. *Si $f(x) = l(x) + a$, où $l(x)$ est linéaire et continue et a est constant, f est différentiable en tout point et sa différentielle coïncide avec $l(x)$.*

3. Unicité. — *La différentielle est unique, c'est-à-dire, toute application linéaire et continue qui a la propriété de notre définition coïncide avec la différentielle.*

4. Linéarité. — *La différentielle d'une combinaison linéaire est la combinaison linéaire des différentielles.*

5. Applications composées. — *Soient* X, Y, Z *trois espaces et les applications, $y = f(x)$, $z = g(y)$ différentiables aux points x_0 et $y_0 = f(x_0)$.*

Alors l'application composée $z = h(x) = g[f(x)]$ est différentiable en x_0 et la différentielle est l'application composée des différentielles de f et de g.

6. *Soit $y = f(x)$ différentiable en x_0. La propriété d'être différentiable et la différentielle subsistent si l'on remplace la topologie de* X *par une topologie plus fine et celle de* Y *par une moins fine.*

7. Différentielle d'un produit. — *Soient* X, Y, Z *et* T *quatre espaces. Nous supposons définie une application produit, c'est-à-dire bilinéaire et continue, $t = y.z$ de $Y \times Z$ dans* T; *soient $y = f(x)$, $z = g(x)$ différentiables au point x_0 avec les différentielles* E *et* F *respectivement.*

Alors, l'application $t = f(x).g(x)$ est différentiable au point x_0 et sa différentielle est égale à $E(\Delta x).g(x_0) + f(x_0).F(\Delta x)$.

8. Condition d'extremum. — *Si une application numérique $f(x)$ est différentiable et a un extremum au point x_0, sa différentielle est nulle.*

Considérons maintenant un espace X produit d'un nombre fini d'espaces et soit $y = f(x)$ une application de X dans un autre espace Y différentiable dans un point. Nous définissons de la façon habituelle les *différentielles partielles*, nous prouvons qu'elles existent et nous démontrons la propriété suivante :

9. *La différentielle d'une application de plusieurs variables est égale à la somme de toutes ses différentielles partielles, tant dans le cas où les variables sont indépendantes que dans le cas où elles dépendent d'autres variables.*

Si nous voulons maintenant comparer avec d'autres définitions de la différentielle, on voit tout de suite que si la différentielle est une application linéaire et continue et si elle a les propriétés 1 et 5, toute application différentiable sera aussi différentiable au sens d'Hadamard-Fréchet. M. Fréchet a démontré [1] que la réciproque peut ne pas être vraie, même dans le cas des espaces normés.

La différence essentielle avec le cas des espaces normés est l'existence des fonctions différentiables non continues; nous avons pu trouver une condition nécessaire et suffisante pour la continuité de toute application différentiable.

Soit X un espace topologique au sens de Bourbaki, dans cet espace nous pouvons définir les suites convergentes; soit $A \subset X$, nous définissons la S-*adhérence* $\tilde{A}$ de A par la condition : $x \in \tilde{A}$ si et seulement s'il existe une suite $x_n \in A$ convergeant vers x. On a toujours : $\tilde{A} \subset \overline{A}$; nous dirons que X a la *propriété* S, si pour tout $A \subset X$, l'on a $\tilde{A} = \overline{A}$.

Si dans un espace la S-adhérence n'est pas idempotente, l'espace n'a pas la propriété S, tel est le cas de l'espace $\mathcal{D}$ de M. Schwartz, mais il est possible de donner des exemples d'espaces vectoriels topologiques séparés qui n'ont pas la propriété S avec une S-adhérence idempotente.

Il est évident que tout espace vectoriel métrisable a la propriété S, mais la réciproque est fausse. Pour le prouver, nous avons pris une famille non dénombrable d'espaces vectoriels métrisables, nous avons formé l'espace-

produit P et nous avons considéré le sous-espace X de P dont les points ont toutes les composantes nulles, sauf un ensemble dénombrable. Nous avons démontré que X est un espace vectoriel séparé, non métrisable et ayant la propriété S. Nous avons pu démontrer le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Soit* X *un espace qui a la propriété* S. *Alors toute application différentiable de* X *dans un autre espace* Y *est continue.*

Si X *n'a pas la propriété* S, *alors, quel que soit l'espace* Y, *non réduit à un seul point, il est toujours possible de définir une application de* X *dans* Y *différentiable et non continue.*

Pour démontrer ce théorème, nous avons dû prouver que tout espace vectoriel topologique a la propriété suivante :

A. *Pour toute suite* x_n *convergente vers le vecteur nul, il existe une sous-suite* x_{n_m} *et une suite de nombres réels* λ_m, *avec* $\lim \lambda_m = \infty$ *telles que la suite* $\lambda_m . x_{n_m}$ *converge aussi vers le vecteur nul.*

Si nous considérons maintenant le cas des espaces $\mathcal{L}^*$ de Fréchet, non nécessairement topologiques au sens de Bourbaki, la propriété A peut ne pas être vraie. Nous l'avons démontré pour l'espace Q de M. Fréchet ([5]).

Nous avons pu démontrer pour les espaces $\mathcal{L}^*$ un théorème d'énoncé identique à celui du théorème antérieur en remplaçant la propriété S par la propriété A.

Entre les espaces $\mathcal{L}^*$ non topologiques au sens de Bourbaki et qui ont la propriété A, figure l'espace $\mathcal{D}$ de Schwartz si l'on définit sa structure comme une structure d'espace $\mathcal{L}^*$ par ses suites convergentes. On a alors le résultat assez curieux que, selon qu'on définit la structure de cet espace par ses suites convergentes ou par sa topologie au sens de Bourbaki, il est respectivement impossible ou possible de définir des applications de $\mathcal{D}$ dans un autre espace qui soient différentiables et non continues.

(*) Séance du 14 novembre 1960.
([1]) *J. Math. pures et appl.*, 16, 1937, p. 233-250.
([2]) *J. Math. pures et appl.*, 21, 1942, p. 289-369.
([3]) *Mathematicae Nothae*, 9, 1949, p. 29-51.
([4]) *Portugalia Mathematica*, 19, 1960, p. 165-184.
([5]) *Espaces abstraits*, p. 162.

(*Avenida Victoria-Edificio Excelsior, Caracas, Venezuela.*)

MÉCANIQUE. — *Considérations nouvelles sur le principe de la moindre action.* Note (*) de M. **Jean Mercier**, présentée par M. Henri Villat.

Le principe de la moindre action tel qu'on l'énonce habituellement suppose que les forces dérivent d'un potentiel et que la vitesse est donnée par le théorème des forces vives. Mais, remarquant que la vitesse dérive elle-même d'un potentiel, on propose une nouvelle définition : l'intégrale $\int_A^B \overrightarrow{mv}\, d\vec{s}$ mesurant alors la circulation du vecteur $\overrightarrow{mv}$ entre les points A et B. Il s'ensuit que l'*action* ne dépend pas du chemin suivi mais on montre alors que ce qui distingue le chemin réellement suivi par le mobile entre les points A et B de tout autre chemin, c'est qu'il est un chemin de temps minimal.

Le principe de la moindre action s'énonce ainsi : Dans l'hypothèse d'un champ de forces obéissant à un potentiel, l'intégrale $\int_A^B mv\, ds$ étendue au trajet *librement* suivi par un mobile est plus petite que pour tout autre trajet voisin, en admettant qu'à chaque instant la vitesse dérive de l'application du théorème des forces vives.

En écrivant d'ailleurs que la variation de l'intégrale est nulle en passant d'un trajet à l'autre, on retrouve les équations fondamentales de la dynamique.

Depuis 200 ans, ce principe a toujours intrigué physiciens et mathématiciens. Mais pourquoi compare-t-on ce qui se passe suivant un trajet *librement* suivi par le mobile avec ce qui se passe suivant un trajet virtuel possible mais *imposé*, je dis bien imposé puisqu'on suppose que le long de ce trajet la vitesse est toujours donnée par le théorème des forces vives ?

Or on a

$$(1) \qquad m\frac{dx'}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x}, \qquad m\frac{dy'}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial y} \qquad \text{et} \qquad m\frac{dz'}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial z}$$

et, par suite,

$$m\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial x'}{\partial y}\right) = m\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial y'}{\partial x}\right) = -\frac{\partial^2 U}{\partial x\, \partial y}.$$

Il y a donc un potentiel des vitesses et l'on pourra écrire

$$(2) \qquad mx' = \frac{\partial \theta}{\partial x}, \qquad my' = \frac{\partial \theta}{\partial y}, \qquad mz' = \frac{\partial \theta}{\partial z},$$

avec, comme équation de définition pour θ :

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)^2 = 2m(h - U).$$

Si le mobile donc reste libre de son choix dans le trajet suivi, la vitesse le long d'un trajet quelconque n'est que la projection de la vitesse donnée

par le potentiel des vitesses. Ce n'est donc pas alors $\int_A^B mv\,ds$ qu'il faut considérer mais l'intégrale $\int_A^B \overrightarrow{mv}\,\overrightarrow{ds}$. Il s'agit dans ces conditions de la circulation du vecteur $\overrightarrow{mv}$, circulation qui est le pendant en quelque sorte de celle du vecteur $\overrightarrow{m\gamma}$, de telle sorte que l'*action* apparaît ainsi d'un intérêt aussi important que le *travail*.

Mais alors, le vecteur $\overrightarrow{mv}$ dérivant d'un potentiel, potentiel dépendant d'ailleurs des conditions initiales du mouvement, la circulation ne dépend pas du trajet suivi entre deux points donnés et il n'y a plus de minimum pour cette nouvelle action, telle que nous l'avons définie.

Darboux a montré, [conséquence des équations (2)], que les trajectoires naturelles étaient normales en chacun de leurs points à la surface $\theta = \mathrm{C^{te}}$ passant par ce point et que pour ces trajectoires, l'action mise en jeu était égale à la variation de θ et qu'on avait

$$\int_A^B mv_n\,dn = \theta_B - \theta_A.$$

Les surfaces $\theta = \mathrm{C^{te}}$ sont donc des surfaces d'équiaction.

Considérons maintenant deux surfaces d'équiaction voisines et normales à la trajectoire du mobile en deux points voisins. On peut les supposer parallèles dans le voisinage immédiat. Le long d'un trajet quelconque ds entre ces deux surfaces, la vitesse v_s est telle que $mv_s\,ds = d\theta$, d'où $v_s = d\theta/m\,ds$. Le temps pour le parcourir serait $ds/v_s = m\,ds^2/d\theta$. Le long de la normale il est de $m\,dn^2/d\theta$.

Conclusion. — Le chemin réellement suivi par le mobile correspond à un temps minimum. Or lorsqu'une courbe possède une propriété de minimum, chacun de ses éléments la possède aussi et inversement.

Autrement dit, pour aller *librement* d'un point A à un point B, le temps mis par le mobile est plus petit suivant la trajectoire réellement suivie à vitesse initiale donnée, que pour tout autre trajet voisin. Comme le travail effectué par les forces ne dépend lui aussi que de A et de B, les forces accomplissent ce travail dans le minimum de temps. Elles travaillent donc aussi vite que possible. Et cela en résumé distingue la trajectoire réelle d'un mobile, de toute autre trajectoire.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Calcul de la conductivité électrique et de la température d'un gaz faiblement ionisé.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Naze**, présentée par M. Joseph Pérès.

En appliquant les propriétés, démontrées dans une précédente Note, de l'opérateur de collision linéaire K pour une loi en $1/r^5$, on calcule la température et le tenseur de conductivité électrique des ions et des électrons; le champ électrique n'est pas nécessairement faible.

Considérons un gaz homogène faiblement ionisé, mélange de molécules, ions, électrons, de densités numériques et de fonctions de distribution des vitesses respectives N, n_i, n_e, F, f_i, f_e; n_e et n_i sont supposés du même ordre, et très petits devant N, de telle sorte que $n_i/N \sim n_e/N \ll 1$. Il en résulte que les effets des collisions entre particules chargées sont négligeables en regard de ceux des collisions molécules-particules chargées, ainsi que ces derniers en regard des collisions entre molécules. Les équations de Boltzmann-Maxwell du gaz sont alors

$$\frac{\partial F}{\partial t} = J(F, F), \tag{1}$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left(\vec{\Gamma} + \vec{c} \times \vec{\Omega}\right) \frac{\vec{\partial f}}{\partial c} = J(f, F). \tag{2}$$

f désigne f_e ou f_i indifféremment et m, e la masse et la charge d'un type non précisé de particules (électrons ou ions); m_1 est la masse d'une molécule. Le champ électrique $\vec{E}$ est constant ou alternatif $\left(\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t\right)$ et le champ magnétique $\vec{H}$ constant uniforme; on pose $\vec{\Gamma} = (e/m)\,\vec{E}$, $\Omega = (e/m)\,\vec{H}$. F étant la solution stationnaire uniforme de (1), distribution maxwellienne à la température T :

$$F(\vec{c}) = N\left(\frac{\beta_1}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta_1 c_1^2}, \qquad \beta_1 = \frac{m_1}{2kT}, \qquad \beta = \frac{m}{2kT},$$

on pose $f(\vec{c}, t) = e^{-\beta c^2}\,\varphi(\vec{c}, t)$ et le second membre de (2) s'écrit

$$J(f, F) = N\left(\frac{\beta_1}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta c^2} \iint e^{-\beta_1 c_1^2}(\varphi' - \varphi)\,\sigma\,\underline{dk}\,\underline{dc_1} = e^{-\beta c^2} K\varphi,$$

avec les notations de ([5]), K étant multiplié par la constante $N(\beta_1/\pi)^{3/2}$. Pour connaître explicitement l'évolution du gaz au cours du temps il faut résoudre (2). Bayet, Delcroix, Denisse ont résolu, de façon approchée, ce problème ([2]), ([3]) en calculant les premiers termes du développement de f suivant les puissances croissantes de E_0, m/m_1 étant supposé petit. Les calculs étant explicités pour la loi en $1/r^5$, ils obtiennent le tenseur de conductivité électrique et la température des particules chargées. Les

résultats sont valables pour un champ électrique faible et pour m/m_1 petit (électrons). On peut, au contraire, si l'on consent à perdre de l'information en ne calculant que certaines grandeurs macroscopiques, en obtenir les expressions exactes sans hypothèses sur l'intensité du champ électrique ou sur m/m_1.

Supposons, en effet, que l'interaction molécules-particules chargées soit du type dipôle induit ([4]), la force étant proportionnelle à $1/r^5$. Nous avons, dans ce cas, obtenu la base propre de K et calculé son spectre ([5]). On a en particulier

$$(3)\qquad K_1 \equiv 0, \qquad K\vec{c} \equiv -\lambda_{10}\vec{c}, \qquad Kc^2 \equiv \frac{\lambda_{01}}{\beta}\left(\frac{3}{2} - \beta c^2\right);$$

$$(4)\qquad \lambda_{10} = 4\pi N \frac{m_1}{m+m_1}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\psi\,\sigma(\psi)\sin\psi\, d\psi > 0, \qquad \lambda_{01} = 2\frac{m}{m+m_1}\lambda_{10}.$$

Définissant la densité numérique, la vitesse moyenne, la température

$$n = \int f(\vec{c}, t)\,\underline{dc}, \qquad \vec{v}(t) = \frac{1}{n}\int f(\vec{c}, t)\,\vec{c}\,\underline{dc}, \qquad \Theta(t) = \frac{m}{3kn}\int f(\vec{c}, t)\,c^2\,\underline{dc},$$

on obtient, après multiplication de (2) par 1, $\vec{c}/n'$, $(m/3kn)\,c^2$, et intégration sur $\vec{c}$, compte tenu de (3)

$$\frac{dn}{dt} = 0, \qquad \frac{d\vec{v}}{dt} - \vec{\Gamma} - \vec{v}\times\vec{\Omega} = -\lambda_{10}\vec{v}, \qquad \frac{d\Theta}{dt} - \frac{2m}{3k}\vec{\Gamma}.\vec{v} = -\lambda_{01}(\Theta - T).$$

Ce système est fermé ([1]) et peut être résolu dès que T, $\vec{\Gamma}$, $\vec{\Omega}$ sont donnés. Les collisions avec les molécules se traduisent par la force de friction $-\lambda_{10}\vec{v}$ et par la perte d'énergie $-\lambda_{01}(\Theta - T)$, ξ, η, ζ étant les composantes de $\vec{v}$ dans un repère où celles de $\vec{\Omega}$ et $\vec{\Gamma}$ sont $(0, 0, \Omega)$ et $(0, \gamma\cos\omega t\sin\psi, \gamma\cos\omega t\cos\psi)$, $[\gamma = (e/m)\,E_0]$, on obtient

$$\xi(t) = \xi_1 e^{-\lambda_{10}t} + \frac{e}{m}\frac{\Omega E_0}{A}\sin\psi\,\{(\lambda_{10}^2 + \Omega^2 - \omega^2)\cos\omega t + 2\lambda_{10}\omega\sin\omega t\},$$

$$\eta(t) = \eta_1 e^{-\lambda_{10}t} + \frac{e}{m}\frac{E_0}{A}\sin\psi\,\{\lambda_{10}(\lambda_{10}^2 + \Omega^2 + \omega^2)\cos\omega t + \omega(\lambda \quad + \omega^2 - \Omega^2)\sin\omega t\},$$

$$\zeta(t) = \zeta_1 e^{-\lambda_{10}t} + \frac{e}{m}E_0(\lambda_{10}^2 + \omega^2)^{-1}\cos\psi(\lambda_{10}\cos\omega t + \omega\sin\omega t),$$

$$\Theta(t) = \Theta_1\cos 2\omega t + \Theta_2\sin 2\omega t + \Theta_3 e^{-\lambda_{01}t} + \Theta_\infty,$$

$$(5)\qquad \begin{cases} \Theta_\infty = T + \dfrac{1}{6}\dfrac{e^2}{m}\dfrac{E_0^2}{k}\dfrac{m+m_1}{m}\dfrac{1-\theta}{\lambda_{10}^2+\omega^2}, \\ \theta = \Omega^2\sin^2\psi\,\dfrac{\lambda_{10}^2 + \Omega^2 - 3\omega^2}{(\lambda_{10}^2 + \omega^2 + \Omega^2)^2 - 4\omega^2\Omega^2}, \\ A = (\lambda_{10}^2 + \omega^2 + \Omega^2)^2 - 4\omega^2\Omega^2. \end{cases}$$

ξ_1, η_1, ζ_1, Θ_3 sont des formes linéaires non homogènes des cosinus et sinus d'arguments Ωt, $2\omega t$, $(\omega \pm \Omega)t$ et Θ_1, Θ_2 des constantes proportionnelles à E_0^2. Lorsque $t \to \infty$, $\Theta(t)$ tend en moyenne vers Θ_∞ et $\vec{v}$ vers $\vec{v}_\infty$.

Le courant électrique tend donc vers $ne\vec{v}_\infty$, d'où le tenseur de conductivité électrique complexe

$$(6)\quad \left\{ \begin{aligned} &\|\sigma\| = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\|} \end{pmatrix}, \qquad \sigma_{\|} = \frac{ne^2}{m}\frac{1}{\lambda_{10} + i\omega}, \\ &\sigma_{xx} = \frac{ne^2}{m} = \frac{\lambda_{10} + i\omega}{(\lambda_{10} + i\omega)^2 + \Omega^2}, \qquad \sigma_{xy} = \frac{ne^2}{m}\frac{\Omega}{(\lambda_{10} + i\omega)^2 + \Omega^2}. \end{aligned} \right.$$

Lorsque $m/m_1 \to 0$, $\lambda_{l0} \to \nu_1$, première fréquence de relaxation des gaz lorentziens parfaits, et (6) est l'expression obtenue en première approximation par Bayet, Delcroix, Denisse [([2]), éq. (59), (60), (61)]. De même, le développement de (5) suivant les puissances de m/m_1 redonne la valeur de la température correspondant à leur deuxième approximation [(3), éq. (61)].

On a donc généralisé les résultats obtenus par ces auteurs en montrant que leurs formules sont encore valables lorsque le champ électrique est fort, et lorsque la masse des particules chargées est comparable à celle des molécules (ions), ν_1 étant simplement remplacé par λ_{l0}.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

([1]) T. Kihara, *Rev. Mod. Phys.*, 24, 1952, p. 45.
([2]) *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 795; 16, 1955, p. 274.
([3]) *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 923 et p. 1005.
([4]) J.-L. Delcroix, *Introduction à la théorie des gaz ionisés*, Dunod, Paris, 1959, p. 10.
([5]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 854.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Le coefficient de transfert de masse ou de chaleur fluide-particule pour les systèmes multi-particulaires à distribution homogène.* Note (*) de MM. **Éli Ruckenstein** et **Florin Westfried**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On établit, à l'aide d'un modèle hydrodynamique simple, une relation (12) qui donne les valeurs du coefficient de transfert de masse ou de chaleur fluide-particule pour les systèmes multi particulaires à distribution homogène, pour des nombres Re < 1. Cette équation (12) est en bonne concordance avec les données expérimentales ([3]).

1. En couche fixe ou fluidisée le profil des vitesses et des températures au voisinage d'une sphère solide est influencé par la présence des particules voisines. Par conséquent le coefficient de transfert de masse ou de chaleur doit, en ce cas, dépendre d'une grandeur ayant le rôle de caractériser l'ensemble des particules. Une telle grandeur est la fraction de vides, ε. Il résulte donc, que le coefficient de transfert fluide-particule, pour le cas d'un ensemble de particules distribuées d'une façon homogène, peut être présenté sous la forme

$$\mathrm{Nu} \equiv \frac{k\,d}{\mathrm{D}} = \mathrm{F}(\mathrm{Re},\ \mathrm{Pr},\ \varepsilon) \equiv \mathrm{F}\left(\frac{u\,d}{\nu},\ \frac{\nu}{\mathrm{D}},\ \varepsilon\right), \tag{1}$$

ou k est le coefficient de transfert de masse; d, le diamètre des particules solides; D, le coefficient de diffusion; u, la vitesse du fluide dans le tube libre et ν la viscosité cinématique.

Le but de la présente Note, est d'établir la forme de la fonction F, pour Re < 1. Notre calcul sera effectué à l'aide d'un modèle hydrodynamique, simple, utilisé par Happel ([1]) pour établir la perte de pression dans un fluide s'écoulant à travers un ensemble de particules. Happel considère que le champ de vitesses et de pressions au voisinage d'une sphère solide qui sédimente en même temps que tout l'ensemble des particules, peut être approximé, par la distribution de vitesse et de pression pour l'écoulement d'un fluide entre deux sphères concentriques. La sphère intérieure, de rayon égal au rayon des particules, constitue pour le fluide une frontière solide, en temps que la surface de la seconde sphère se comporte comme « surface libre ». Le rapport entre le volume compris entre les deux sphères et le volume d'une particule solide est égal à la fraction de vides, ε. Nous ne nous proposons pas d'argumenter la valeur (théorique) du modèle utilisé, chose d'ailleurs assez difficile, et que même Happel ne réalisa pas. En considérant toutefois l'excellente concordance entre les résultats obtenus, en utilisant ce modèle et les résultats expérimentaux concernant la perte de pression, il est plausible de supposer que le champ de vitesses obtenu (et qui n'a pas été calculé par Happel) à l'aide du modèle cité pourra approximer de façon satisfaisante la distri-

bution réelle de vitesses autour d'une sphère située dans un ensemble de particules. Il devient donc possible d'établir à l'aide de cette distribution l'expression du coefficient de transfert de masse (ou de chaleur) fluide-particule pour le cas d'une particule située dans un ensemble homogène.

2. A cette fin il reste donc à chercher une solution du système d'équations formé des équations de Navier-Stokes (où l'on néglige les forces d'inertie) et de l'équation de continuité pour un domaine compris entre deux sphères concentriques de rayons a et b. La frontière intérieure se comporte comme frontière solide; par conséquent pour $r = a$ les composantes radiale V_r et tangentielle V_θ de la vitesse du fluide sont données par les expressions

$$V_r = V\cos\theta, \qquad V_\theta = -V\sin\theta, \tag{2}$$

où V représente la vitesse de sédimentation. Pour la frontière extérieure ($r = b$) qui se comporte comme « surface libre » la vitesse radiale V_r et la tension tangentielle $p_{r\theta}$ sont nulles

$$V_r = 0, \qquad p_{r\theta} = \eta\left(\frac{\partial V_r}{r\,\partial\theta} + \frac{\partial V_\theta}{\partial r} - \frac{V_\theta}{r}\right) = 0. \tag{3}$$

η représente la viscosité dynamique.

Ces quatre conditions aux limites permettent de calculer les quatre constantes qui interviennent dans les expressions de V_r et V_θ :

$$V_r = \left(A + \frac{B}{10}r^2 - \frac{2C}{r^3} + \frac{D}{r}\right)\cos\theta, \tag{4}$$

$$V_\theta = -\left(A + \frac{B}{5}r^2 + \frac{C}{r^3} + \frac{D}{2r}\right)\sin\theta. \tag{5}$$

En notant $p \equiv a/b = (1-\varepsilon)^{1/3}$, on obtient

$$A = \frac{-V(2\mu^6 + 3\mu)}{2 - 3\mu + 3\mu^5 - 2\mu^6}; \qquad B = \frac{10\,V\mu^3}{b^2(2 - 3\mu + 3\mu^5 - 2\mu^6)};$$

$$C = \frac{Va^3}{2(2 - 3\mu + 3\mu^5 - 2\mu^6)}; \qquad D = \frac{Va(2\mu^5 + 3)}{2 - 3\mu + 3\mu^5 - 2\mu^6}.$$

3. L'équation de transfert de masse peut être écrite sous la forme

$$v_r\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial c}{\partial\theta} = \frac{D}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial c}{\partial r}\right), \tag{6}$$

c étant la concentration molaire du composant qui diffuse et v_r et v_θ les composantes radiale et tangentielle de la vitesse du fluide par rapport au centre de la sphère. Si la couche limite de diffusion est assez mince par comparaison au rayon de la sphère solide a, on peut remplacer l'équation (6) par

$$v_r\frac{\partial c}{\partial y} + \frac{v_\theta}{a}\frac{\partial c}{\partial\theta} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \qquad (y \equiv r - a). \tag{6'}$$

De même v_r et v_θ peuvent être approximées par

(7) $$\begin{cases} v_r = -\mathrm{V} f(\mu)\left(\dfrac{y}{a}\right)^2 \cos\theta, \\ v_\theta = \mathrm{V} f(\mu)\dfrac{y}{a} \sin\theta, \end{cases}$$

ou

(8) $$f(\mu) \equiv \frac{3(1-\mu^5)}{2 - 3\mu + 3\mu^5 - 2\mu^6}.$$

Si l'épaisseur de la couche limite de diffusion est plus petite que $b - a$ on peut considérer que le transfert a lieu entre la sphère solide et un fluide infini dans lequel la distribution de vitesse est donnée par (7). Cela revient à utiliser en dehors de la condition aux limites $c = \mathrm{C}_i$ pour $y = 0$, la condition $c = \mathrm{C}$ pour $y = \infty$, C étant la concentration pour $r = b$ (considérée quasi constante). On remarque aisément que l'équation (6′) diffère de l'équation valable pour une seule sphère [2] par le facteur $\mathrm{V}f(\mu)$ au lieu de $3/2$ V. Les conditions aux limites étant les mêmes il est donc possible d'obtenir une équation pour le nombre de Nusselt en remplaçant dans l'équation valable pour une seule sphère le facteur V par $2/3\ \mathrm{V}f(\mu)$. En tenant compte que pour une seule sphère si $\mathrm{Re} < 1$

(9) $$\mathrm{Nu} = 1{,}038\,\mathrm{Pe}^{\frac{1}{3}},$$

il résulte que pour la sphère faisant partie d'un ensemble homogène on peut écrire

(10) $$\mathrm{Nu} = 0{,}904\,\mathrm{Pe}^{\frac{1}{3}}\left(\frac{f(\mu)}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

On peut démontrer que l'équation (10) est valable si le nombre de Péclet est assez grand. Pour des valeurs suffisamment petites du nombre de Péclet le membre de gauche de l'équation (6) devient négligeable. Un calcul élémentaire conduit alors à

(11) $$\mathrm{Nu} = \frac{2}{1 - \dfrac{a}{b}} = \frac{2}{1 - (1-\varepsilon)^{\frac{1}{3}}}.$$

Pour des conditions intermédiaires on peut utiliser en première approximation

(12) $$\mathrm{Nu} = \frac{2}{1 - (1-\varepsilon)^{\frac{1}{3}}} + 0{,}904\,\mathrm{Pe}^{\frac{1}{3}}\left(\frac{f(\mu)}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Notre équation est en bonne concordance avec les données expérimentales de Gaffney et Drew [3] pour des valeurs du nombre de Reynolds rapprochées de l'unité. Un exposé *in extenso* sera publié prochainement.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) I. Happel, *Am. Inst. Chem. Engrs J.*, 4, 1958, p. 197.
(2) G. A. Akselrud, *Jurnal Fiziceskoi Himii*, 27, 1953, p. 1445.
(3) B. J. Gaffney et T. B. Drew, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 1120.

(*Institut polytechnique de Bucarest,*
Institut d'Énergétique de l'Académie roumaine des Sciences.)

ASTRONOMIE GALACTIQUE. — *Détection optique de l'hydrogène ionisé dans la direction du bulbe galactique.* Note (*) de MM. **Georges Courtès** et **Paul Cruvellier**, présentée par M. André Danjon.

Grâce à la transmission et au contraste élevés de la méthode interférentielle (2), une émission H_α et [N II] très complexe a été détectée dans les directions proches du centre galactique. La vitesse radiale d'une des composantes de cette émission (— 185 km/s), très proche des vitesses observées pour la radiation hertzienne de 21 cm rend très probable l'identification des nébulosités découvertes avec les régions centrales de la galaxie.

A l'occasion du Colloque international de Paris en 1959 (1) nous avons signalé, dans une direction proche de celle du centre galactique, la présence d'une faible émission de la radiation H_α, ayant un effet Doppler-Fizeau exceptionnellement fort (135 km/s).

L'instrument, fixé sur l'un des équatoriaux de l'Observatoire Royal du Cap, utilisait un étalon interférentiel monté dans un système optique à grand rapport d'ouverture (réducteur focal F/0,95) (2), mais dont la distance focale équivalente n'était que de 15 cm. La durée de pose était de 2 h 30 mn sur plaques 103 *a*E Kodak avec une transparence atmosphérique excellente et l'avantage de la position zénithale du centre galactique.

Nous avons étudié les points les plus intenses de cette région de vitesse anormale au cours de l'été 1960 à l'aide du télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. Le dispositif était le même, mais complété d'un filtre interférentiel à haute transmission de 60 A de bande passante qui limitait au maximum le domaine spectral; seules les raies H_α (6 563) et [N II] (6 584 et 6 548) étaient transmises.

Le champ utile était de 6′, le pouvoir séparateur 13 fois plus grand qu'au cours des premières observations. L'ordre d'interférence était choisi de telle façon que les anneaux de H_α soient nettement séparés du système superposé des anneaux du doublet de [N II].

Trois régions furent étudiées, nous les avons notées ainsi :

Région X :	$\alpha = 17^h 43^m,4$,	$\delta = -30^\circ 13'$.	(1950).
Région Y :	$\alpha = 17^h 43^m,7$,	$\delta = -30^\circ 56'$	
Sagittaire :	$\alpha = 17^h 43^m,1$,	$\delta = -28^\circ 56'$.	

Notre but était de déterminer avec le plus de précision possible la forte vitesse radiale précédemment évaluée. Nous avons pour cela utilisé deux ordres d'interférence différents, l'interfrange habituel de 395 km/s laissant

une incertitude quant au sens, dans le cas d'un effet Doppler-Fizeau de plus de 100 km/s.

Clichés.	Ordre d'interférence.	Vitesse pour un interfrange (km/s).	Dispersion (A/mm).	Résolution.
A.............	439	684	15	4 390
B.............	760	395	15	7 600

L'étude des clichés A et B paraît montrer que la raie H_α se décompose dans cette région en deux composantes que nous appellerons H_α I (o, + 30 km/s) et H_α II (— 150, — 200 km/s) on a de même 6 584 — I et 6 584 — II.

Région X. — *Clichés A.* — Les clichés A montrent surtout une émission H_α I dont la vitesse radiale est proche de celle précédemment mesurée pour les nébuleuses E 13, E 15, E 16, *Stromlo* 131 ([1]), ([3]), mais on constate en quelques points de faibles fragments d'anneaux H_α II. Bien que l'estimation soit difficile à cause de la sous-exposition des clichés, les anneaux de 6 584 I paraissent à peu près aussi intenses que ceux de H_α I.

Clichés B. — Pris dans de meilleures conditions d'exposition (3 h au lieu de 75 mn) et avec une résolution double, ces clichés montrent H_α avec une structure très complexe que nous n'avions encore jamais constatée dans les régions d'émission étudiées jusqu'à ce jour ([2]). La radiation 6 584 II apparaît sur des étendues de quelques minutes d'arc et H_α II est présent sur presque tout le champ, mais H_α II aussi bien que 6 584 II sont élargies jusqu'au flou sur plus de la moitié du champ.

Dans les autres régions, ces raies conservent par endroit une finesse proche de la finesse instrumentale; elles montrent plusieurs composantes qui confirment la distinction H_α I et H_α II. Nous avons mesuré la vitesse radiale en 22 points d'un de ces clichés, la moyenne est $v_X = - 188$ km/s.

Région Y. — La région Y est plus faible, les clichés B montrent une structure beaucoup plus simple où H_α II est nettement prédominant. La vitesse radiale a été mesurée en dix points donnant une moyenne de $v_Y = - 183$ km/s.

Sagittaire A. — Nous avons constaté une émission H_α I vraisemblablement apparentée aux nébuleuses E 13, E 15, E 16 et un fragment d'anneau très faible qu'on peut attribuer à H_α II.

Il faut noter que ces clichés, et plus particulièrement le dernier, ont souffert d'un inévitable manque de temps de pose dû à leur forte déclinaison négative.

Si l'on compare ces résultats à ceux résumés par G. W. Rougoor et J. H. Oort ([4]) pour la raie de 21 cm de l'hydrogène neutre, on voit que les régions X et Y bien que situées en dehors du plan galactique $b = -0^\circ,8$, $b = -1^\circ,3$ (nouvelles coordonnées) correspondent à la limite des zones

explorées par le radiotélescope de Dwingeloo. Nous nous attendions à observer les régions d'hydrogène ionisé découvertes par Westerhout à l'extérieur du bras en expansion situés à 3 kpc du centre, on aurait obtenu dans ce cas une vitesse de — 50 km/s. L'émission H_α observée, correspond plutôt à des régions ionisées de la masse d'hydrogène en expansion plus rapide, située derrière le bras 3 kpc. On sait qu'entre le noyau et ce bras 3 kpc, les observations radioastronomiques n'ont pas décelé l'hydrogène ionisé dont la présence est malgré tout possible comme le remarquent d'ailleurs G. W. Rougoor et J. H. Oort (4). On sait également que G. Münch (5) a récemment découvert dans la Nébuleuse d'Andromède des phénomènes d'émission s'étendant jusqu'à 600 pc du centre avec des vitesses d'expansion de l'ordre de 100 km/s. Dans M 33 nous avons aussi observé près du centre de fortes régions H II (6). Les régions ionisées près du noyau des spirales ne sont certainement pas exceptionnelles et il est probable, en dépit d'une absorption interstellaire particulièrement forte, que nos observations correspondent à des régions appartenant au bulbe galactique.

Ce résultat est d'autant plus vraisemblable que la détection d'une nébulosité monochromatique étendue dépend essentiellement du rapport d'ouverture et du contraste monochromatique de l'appareil utilisé (2).

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) G. Courtès et P. Cruvellier, *Ann. Astrophys.*, 23, n° 3, 1960, p. 419.

(2) G. Courtès, *Ann. Astrophys.*, 23, 1960, p. 115 à 217.

(3) A. W. Rodgers, C. T. Campbell et J. B. Whiteoak, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 121, n° 1, 1960, p. 103.

(4) G. W. Rougoor et J. H. Oort, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 46, n° 1, p. 1.

(5) G. Münch, *Astrophys. J.*, 131, n° 1, p. 250.

(6) G. Courtès et P. Cruvellier, *L'Astronomie* (sous presse).

(*Observatoire de Marseille.*)

STATISTIQUE STELLAIRE. — *Étude des vitesses radiales du courant de la Grande Ourse.* Note (*) de Mme **Georgette Henry** et M. **Fernand Nahon**, présentée par M. André Danjon.

L'analyse des vitesses radiales des membres probables du courant de la Grande Ourse permet de déterminer la répartition des vitesses spatiales autour du centre du courant, en projection sur le plan galactique. Nous trouvons une distribution du type $k(L^2 - V^2)^n$ avec un exposant n mal déterminé compris entre 2 et 4.

1. Introduction. — Depuis sa découverte en 1869, le courant de la Grande Ourse a été l'objet de nombreux travaux. Il s'agit du phénomène suivant : dans le voisinage du Soleil, un grand nombre d'étoiles (de 200 à 400 suivant les auteurs) se meuvent avec des vitesses approximativement équipollentes. La vitesse commune est celle des cinq étoiles de la Grande Ourse.

Nous prenons comme point de départ la liste de 143 membres probables dressée par Miss Roman [1] et nous retenons pour chaque étoile seulement trois données :

longitude et latitude galactiques l et b;

vitesse radiale par rapport au centroïde local.

Nous analysons ce matériel par la méthode proposée par l'un de nous [2] et qui permet d'en déduire la répartition des vitesses spatiales V autour du centre du courant.

2. Mise en place. — Soient u, v, w, trois variables et $\varepsilon(u, v, w)$ la fonction définie par l'équation (1)

$$(1) \qquad \varepsilon(u, v, w) = u \cos l \cos b + v \sin l \cos b + w \sin b - \rho.$$

Calculons successivement :

u_0, v_0, w_0, valeurs de u, v, w, qui rendent minimale l'expression $\Sigma\varepsilon^2$ étendue aux 143 étoiles étudiées.

$\rho^* = \rho$ séc b pour chaque étoile.

$R = \rho^* - (u_0 \cos l + v_0 \sin l) - w_0 \operatorname{tg} b$.

De l'équation (1) nous déduisons la relation (2) :

$$(2) \qquad R = (u - u_0) \cos l + (v - v_0) \sin l + (w - w_0) \operatorname{tg} b - \varepsilon \text{ séc } b$$

qu'on peut interpréter de deux façons différentes.

A. *Hypothèse du courant d'étoiles.* — Supposons que toutes les étoiles étudiées aient la même vitesse, dite « vitesse du courant »; et que ε diffère de zéro à cause des erreurs de mesure de la vitesse radiale. Alors u_0, v_0, w_0, est une estimation classique de la vitesse inconnue; et R cos b représente la différence vitesse radiale observée moins vitesse radiale calculée.

B. *Réduction à un problème plan.* — Prenons comme origine dans le plan galactique le point de vitesse u_0, v_0; et soient $x = u - u_0$, $y = v - v_0$

les coordonnées de la vitesse d'une étoile fictive M′ projection de l'étoile M sur le plan galactique. Soit R′ la vitesse radiale de cette étoile fictive par rapport au point u_0, v_0 :

$$R' = (u - u_0)\cos l + (v - v_0)\sin l,$$

donc

$$R = R' + E, \tag{3}$$

en posant

$$E = (w - w_0)\,\mathrm{tg}\,b - \varepsilon\,\mathrm{séc}\,b.$$

On peut considérer E comme une quantité aléatoire de moyenne nulle. On peut donc interpréter la quantité observable R comme la vitesse radiale de l'étoile fictive M′ et analyser la distribution (R, l) suivant la méthode rappelée dans l'introduction.

Soient : g_l (R) la densité de la distribution des vitesses radiales R des étoiles de longitude l, f (V) $dx\,dy$ la densité de la distribution des vitesses spatiales $V = \sqrt{x^2 + y^2}$, qui est supposée circulaire et

$$Q(a) = 2(\pi)\int_a^{\infty} f(V)\,V\,dV$$

la proportion des points de vitesse extérieurs au cercle de rayon a (arbitraire).

On forme

$$g(R) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} g_l(R)\,dl$$

et on calcule Q (a) par la formule

$$Q(a) = 2\int_0^{+\infty} g\left(\sqrt{a^2 + v^2}\right) dv. \tag{4}$$

3. Résultats numériques. — *a. Coordonnées du centre du courant* (unité : km/s) :

$u_0 = +\ 27{,}4$	à rapprocher du « Convergent » de Miss Roman :	$u_1 = +\ 28{,}9$;
$v_0 = +\ 2{,}0$	» » »	$v_1 = +\ 1{,}0$;
$w_0 = -\ 4{,}2$	» » »	$w_1 = -\ 3{,}0$.

b. Distributions (ρ, l) ; (ρ séc b, l) et (R, l). — Le phénomène du courant se manifeste par une corrélation entre ρ et cos l ; plus forte entre ρ séc b et cos l ; très faible entre R et l.

c. Distribution g (R). — La méthode rappelée suppose que les étoiles sont réparties uniformément en longitude. C'est le cas pour le demi-plan $0° < l < 180°$. Nous sommes donc obligés de renoncer à l'information lacunaire fournie par les étoiles de longitude supérieure à 180°. Il reste un matériel de 101 étoiles pour lequel le tableau I donne la distribution g (R) observée et la distribution Q (a) calculée.

TABLEAU I.

R(km/s).	g(R).	a(km/s).	Q(a).	$\left[1-\left(\frac{a}{25}\right)^2\right]^4$.	$\left[1-\left(\frac{a}{30}\right)^2\right]^5$.
0.........	0,54	0	1,00	1,00	1,00
5.........	0,37	5	0,84	0,85	0,86
10.........	0,22	10	0,48	0,50	0,56
15.........	0,10	15	0,24	0,17	0,24
20.........	0,01	20	0,03	0,02	0,05
25.........	0,01	25	0	0	0,003
30.........	0	30	0	-	0

4. REPRÉSENTATION ANALYTIQUE DE Q (a). — Nous constatons qu'on peut représenter Q (a) par une formule du type

$$(5)\quad Q(a)=\left[1-\frac{a^2}{L^2}\right]^q, \quad \text{avec}\quad L=25,\quad q=4\quad \text{ou}\quad L=30,\quad q=5.$$

Examinons les conséquences d'une telle représentation :

A. Elle entraîne

$$(6)\qquad g(R)=k_0\left[1-\frac{R^2}{L^2}\right]^p, \qquad \text{avec}\quad p=q-\frac{1}{2},$$

donc conduit à un problème statistique : estimer les paramètres L et p, en tenant compte des erreurs de mesure sur R.

B. Elle entraîne d'autre part

$$(7)\qquad f(V)=k_1\left[1-\frac{V^2}{L^2}\right]^n, \qquad \text{avec}\quad n=q-1$$

or cette distribution convient théoriquement dans deux hypothèses extrêmes :

1° Supposons que le courant de la Grande Ourse soit un phénomène sans réalité physique, dû à la sélection artificielle des étoiles de vitesse V plus petite qu'une certaine limite L. On aurait alors pour f (V) une formule du type (7) avec $n = 0$ donc $q = 1$. La valeur observée de q est certainement supérieure à 1 ; cette analyse confirme la réalité physique du courant.

2° Supposons que le courant de la Grande Ourse soit dû à l'éparpillement par la rotation différentielle d'un système d'étoiles autrefois autonome, c'est-à-dire régi par les équations de Jeans et de Poisson. Pour un tel système, Fricke [3] a proposé une distribution f du type (7) avec $n = 5/2$, donc $q = 7/2$.

Cette hypothèse n'est pas contredite par la présente analyse.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) Miss ROMAN, *Astrophys. J.*, 110, 1949.

(2) F. NAHON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2688.

(3) FRICKE, *Astronomische Nachrichten*, 280, 1951.

(*Faculté des Sciences, Marseille.*)

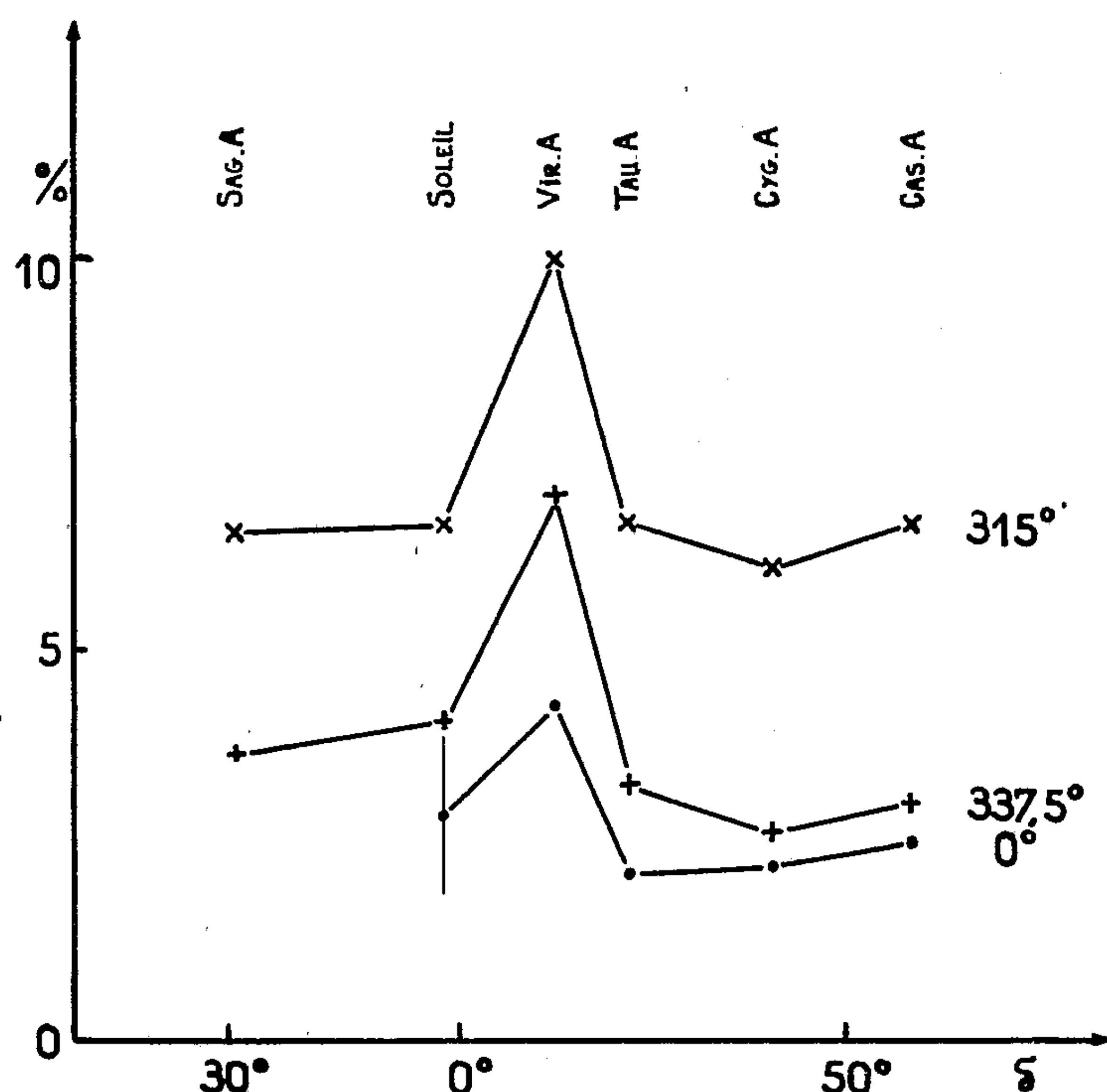
RADIOASTRONOMIE. — *Observations préliminaires de la polarisation des radiosources sur* 21 cm *de longueur d'onde.* Note (*) de MM. **Jean Barat**, **James Lequeux** et **Émile Le Roux**, présentée par M. André Danjon.

Des observations de la polarisation des principales radiosources ont été entreprises avec l'interféromètre à deux antennes à espacement variable de la Station de Radioastronomie de Nançay, qui fonctionne sur la longueur d'onde 21 cm, avec une bande passante de 5 Mc/s ([1]). Au foyer de chaque miroir se trouve une antenne dipôle qui n'est, en principe, sensible qu'à la composante du champ électrique de l'onde incidente qui est parallèle à sa direction. Si l'on observe une radiosource avec les deux dipôles placés dans des directions perpendiculaires, seule la partie polarisée linéairement ou elliptiquement du rayonnement de la source donne lieu à des franges d'interférence, une onde non polarisée produisant sur les antennes deux composantes incohérentes. Le mélange des signaux provenant des deux antennes se fait dans un dispositif à corrélation ([2]).

En réalité, les imperfections des antennes (déformation de la surface réfléchissante, excentrement du dipôle, etc.) et les effets du sol donnent un phénomène parasite qui se traduit par le fait qu'une source non polarisée donne des franges avec des antennes croisées (*polarisation croisée*). L'amplitude et la phase de ces franges varient avec l'angle de position des antennes.

On peut tenir compte de ce phénomène en comparant les franges obtenues avec des antennes croisées sur des sources connues pour n'être pas polarisées et sur les sources où l'on soupçonne la possibilité d'une polarisation. Nos observations ont porté sur six radiosources pour une distance entre aériens de 30 m; nous avons donné aux antennes croisées trois orientations différentes, l'une d'elles occupant successivement l'angle de position 0°, 337°,5 et 315°. Nous avons placé les antennes perpendiculairement l'une à l'autre en recherchant par tâtonnements l'amplitude minimale des franges données par des sources intenses supposées non polarisées (le Soleil très calme et *Cassiopeia A*) : il est aisé de montrer que ce procédé n'introduit que des erreurs très faibles. Puis nous avons observé l'amplitude des franges données par les radiosources et calculé le rapport de cette amplitude à celle que donnent les mêmes sources en antennes parallèles. Ce rapport est indiqué en ordonnées sur la figure 1 pour les trois valeurs de l'angle de position, la déclinaison de la source étant portée en abscisses. L'erreur absolue probable sur les points expérimentaux, dont certains représentent la moyenne de plusieurs observations, est de l'ordre de ± 1 % pour *Virgo A* et ± 0,5 % pour les autres sources.

Cygnus A, *Cassiopeia A*, le Soleil (très calme à l'époque des mesures) et sans doute *Sagittarius A* ne doivent pas présenter de polarisation propre, et fournissent une évaluation de la polarisation croisée. *Taurus A* ne semble pas se comporter différemment. Si sa polarisation est linéaire, on peut affirmer qu'elle est notablement inférieure à 0,5 %, ce qui confirme et améliore une mesure antérieure de Westerhout faite sur une fréquence très voisine ([3]).



Par contre, les points relatifs à *Virgo A* se placent nettement en dessus de la courbe interpolée à partir des autres radiosources. Il est difficile de déduire de nos mesures les caractéristiques de sa polarisation, car nous n'avons pu mesurer le déphasage entre le système de franges donné par cette source en antennes croisées et celui que donnerait une source non polarisée, déphasage qui n'a aucune raison d'être nul. Mais nous pouvons indiquer une limite inférieure grossière du taux de polarisation en supposant que la polarisation est linéaire et que, seule, la source centrale étroite que nous avons découverte et assimilée au « jet » optique observé dans *Virgo A* ([4]) donne un rayonnement polarisé. Le taux de polarisation de cette source étroite serait alors supérieur ou égal à 3 % ± 1,5 %.

Nos mesures seront reprises ultérieurement avec un appareillage plus perfectionné, qui permettra en principe de connaître entièrement la polarisation. L'importance astrophysique de telles mesures réside principalement dans le fait qu'elles impliquent que le rayonnement de *Virgo A*

est bien dû à l'émission synchrotron, et que le champ magnétique à grande échelle dans cette source possède une direction privilégiée. Elles permettront aussi, par confrontation avec d'autres mesures effectuées sur des fréquences différentes, d'estimer l'effet Faraday dans l'espace intergalactique et dans les halos de *Virgo A* et de la Galaxie.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) J. Lequeux, E. Le Roux et M. Vinokur, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1.

(2) E. J. Blum, *Ann. Astrophys.*, 22, 1959, p. 140.

(3) G. Westerhout, *B. A. N.*, 12, nº 462, 1956, p. 309.

(4) F. Biraud, J. Lequeux et E. Le Roux, *The Observatory*, 80, 1960, p. 116.

(*Observatoire de Meudon.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Potentiel et champ d'un disque uniformément chargé; application au champ de fuite d'un aimant.* Note de MM. **Maurice Cotte** et **Roland Durier**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Le potentiel V créé par un disque uniformément chargé, de rayon a, d'axe $z'z$, et le potentiel V' créé par une répartition uniforme de charges sur un plan percé d'une ouverture circulaire de même rayon et de même axe sont liés par

$$V + V' = -\frac{\sigma |z|}{2\varepsilon_0} + \text{Cte}, \tag{1}$$

σ étant la densité de charge superficielle, et ε_0 la permittivité rationnalisée du vide.

Du potentiel V' sur l'axe $z'z$, qui a pour valeur

$$V'(z) = -\frac{\sigma a}{2\varepsilon_0}\sqrt{1 + \frac{z^2}{a^2}} \tag{2}$$

lorsqu'on prend nulle la constante figurant dans (1), on déduit le potentiel V' à une distance R quelconque de l'axe

$$V'(R, z) = \frac{1}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} V'(z + iR\sin\alpha)\, d\alpha. \tag{3}$$

Si nous faisons le changement de variable $\sin\alpha = u$, et si nous posons

$$V_0 = \frac{\sigma a}{2\varepsilon_0}, \tag{4}$$

il vient

$$V'(R, z) = -\frac{V_0}{\pi}\int_{-1}^{+1}\sqrt{\left[1 + \left(\frac{z + iRu}{a}\right)^2\right][1 - u^2]^{-1}}\, du. \tag{5}$$

Les formules (1) et (5) montrent la possibilité d'exprimer V (R, z) à l'aide d'intégrales elliptiques, ce que M. Émile Durand a réalisé par une autre méthode [1].

La formule (3) prend pour $z = 0$ l'expression particulièrement simple

$$V'(R, 0) = -\frac{V_0}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}}\sqrt{1 - \frac{R^2}{a^2}\sin^2\alpha}\, d\alpha. \tag{6}$$

Pour $R < a$, on reconnaît dans (6) l'intégrale elliptique complète de seconde espèce E (k), de module $k = R/a$. On a ainsi immédiatement

$$V(R, 0) = 2\frac{V_0}{\pi}E\left(\frac{R}{a}\right) \qquad (R < a). \tag{7}$$

Pour $R > a$, le radical devient imaginaire pur dès que

$$|\sin\alpha| > \frac{a}{R} = \sin\beta$$

et les contributions des intervalles d'intégration $\beta < \alpha < \pi/2$ et $-\beta > \alpha > -\pi/2$ se compensent. Le changement de variable

$$\sin u = \frac{a}{R}\sin\alpha$$

donne

$$V'(R, 0) = -2\frac{V_0}{\pi}\frac{a}{R}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{\cos^2 u\,du}{\sqrt{1-\frac{a^2}{R^2}\sin^2 u}}.$$

On en déduit en désignant par K (a/R) l'intégrale elliptique complète de première espèce, de module $k = a/R$,

(8) $$V(R, 0) = \frac{2V_0}{\pi}\frac{R}{a}\left[E\left(\frac{a}{R}\right) - \left(1 - \frac{a^2}{R^2}\right)K\left(\frac{a}{R}\right)\right].$$

2. Une expression approchée de $V(R, z)$ au voisinage du bord du disque s'obtient plus commodément à partir de la formule de E. Durand qui s'écrit

(9) $$V(R, z) = \frac{V_0}{\pi a}\left[-\frac{\pi}{2}(1-\varepsilon')\varepsilon z + \frac{a^2 - R^2}{r_1}K(k) + r_1 E(k) - \frac{z^2}{r_1}\frac{R-a}{R+a}\mathcal{J}_3(k, m)\right]$$

avec

(10) $$\varepsilon = \begin{cases} -1 & \text{pour } z < 0, \\ 0 & \text{» } z = 0, \\ 1 & \text{» } z > 0, \end{cases} \qquad \varepsilon' = \begin{cases} -1 & \text{pour } 0 < R < a, \\ 0 & \text{» } R = a, \\ 1 & \text{» } R > a; \end{cases}$$

(11) $$r_1 = \sqrt{(R+a)^2 + z^2}; \qquad k = \frac{2\sqrt{aR}}{r_1}; \qquad m = \frac{2\sqrt{aR}}{a+R};$$

$K(k)$, $E(k)$ et $\mathcal{J}_3(k, m)$ sont les intégrales elliptiques complètes de première, seconde et troisième espèces, de module k,

(12) $$\mathcal{J}_3(k, m) = \int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{d\varphi}{(1 - m^2\sin^2\varphi)\sqrt{1 - k^2\sin^2\varphi}}.$$

Nous poserons

(13) $$r_2 = \sqrt{(R-a)^2 + z^2}, \qquad k' = \sqrt{1-k^2} = \frac{r_2}{r_1};$$

(14) $$\xi = \arcsin\frac{|z|}{r_2} \qquad \left(0 \leqq \xi \leqq \frac{\pi}{2}\right)$$

et nous utiliserons des développements de $E(k)$, $K(k)$, $\mathcal{J}_3(k, m)$ convenant aux valeurs de k et m voisines de l'unité. En nous reportant au formulaire de Byrd et Friedman ([2]), p. 228 et 300, nous exprimons $\mathcal{J}_3(k, m)$ au moyen de la fonction Λ_0 de Heuman.

$$\mathcal{J}_3(k, m) = \frac{\pi}{2}\frac{m\Lambda_0(\xi, k)}{\sqrt{(m^2 - k^2)(1 - m^2)}}.$$

Pour k voisin de 1 et $0 < \xi < \pi/2$, $\Lambda_0(\xi, k)$ admet le développement

$$\Lambda_0(\xi, k) = \frac{2}{\pi}\left\{ E(k)\xi - \frac{k'^2}{4}[2K(k) - E(k)](\xi - \sin\xi\cos\xi) + \dots \right\}.$$

On substitue dans (9) le développement ainsi obtenu pour $\mathcal{J}_3(k, m)$, ainsi que les développements classiques de E (k) et K (k). On fait en outre disparaître ε' en remplaçant ξ par

$$(16)\qquad \xi' = \text{Arctg}\frac{|z|}{R - a} \qquad (0 < \xi' < \pi)$$

et il vient

$$(17)\quad V = \frac{V_0}{\pi a}\left\{ -|z|\xi' + r_1 + \frac{a^2 - R^2}{r_1}\log\frac{4r_1}{r_2} + \frac{1}{2}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2\left(\log\frac{4r_1}{r_2}\right)\left(\frac{a^2 - R^2}{2r_1} + r_1 - |z|\sin\xi'\cos\xi'\right) + \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 M \right\}$$

où M représente une expression qui reste finie quand r_2/r_1 tend vers zéro.

3. Si nous désignons par Ω l'angle solide sous lequel on voit le disque du point P (R, z), la composante du champ électrique parallèle à $z'z$ est

$$(18)\qquad E_z = \frac{\sigma}{4\pi\varepsilon_0}\Omega = \frac{V_0}{2\pi a}\Omega.$$

Or ([3])

$$\Omega = \pi\varepsilon(1 - \varepsilon') - \frac{2z}{r_1}K(k) + \frac{2z}{r_1}\frac{R - a}{R + a}\mathcal{J}_3(k, m).$$

Au voisinage du bord du disque, nous obtenons

$$(19)\quad E_z = \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0}\left\{ -\frac{z}{r_1}\log\frac{4r_1}{r_2} + \varepsilon\left[\xi' + \frac{1}{2}\sin\xi'\cos\xi'\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2\left(\log\frac{4r_1}{r_2} - \frac{1}{2}\right)\right] + \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2\theta \right\},$$

où θ représente une expression qui tend vers zéro en même temps que $(r_2/r_1)^2$.

Il est facile d'en déduire le champ créé dans le plan $z = 0$ par deux disques électrisés voisins, l'un d'abscisse $z = -d$ portant la densité σ, l'autre d'abscisse $z = d$ portant la densité $-\sigma$. Il suffit de faire, dans (19), $z = d$ et $\varepsilon = 1$ et de doubler la valeur de E_z obtenue.

4. En remplaçant ensuite ε_0 par $1/\mu_0$ et en considérant un aimant qui possède deux pièces polaires limitées par des cercles de rayon a, portant les densités de magnétisme $\pm\sigma$ et laissant entre elles l'entrefer constant et petit $2d$, on obtient l'induction dans le plan médian de l'entrefer au voisinage du bord des pièces polaires. L'approximation est plus simple et vraisemblablement meilleure que celle qui consiste à assimiler le champ de fuite de l'aimant à celui d'un condensateur plan.

(1) E. DURAND, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 887.

(2) P. F. BYRD et M. D. FRIEDMAN, *Handbook of elliptic Integrals for Engineers and Physicists, Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen*, 67, Springer 1954.

(3) E. DURAND, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 78.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Échanges d'énergie dans les systèmes en voie de quantification.* Note (*) de MM. **Joao Andrade e Silva**, **Francis Fer**, **Philippe Leruste** et **Georges Lochak**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons essayé de dégager les relations générales qui gouvernent les phénomènes quantifiés, relations qui peuvent se résumer en ces deux propositions : *a*. la double hypothèse de la décomposition de Fourier et de la stationnarité faites sur un phénomène entraînent, s'il est ordonné qu'il est quantifié en fréquences, et s'il est aléatoire que les amplitudes des différentes fréquences sont sans corrélation; *b*. l'explication de la double propriété : quantification des fréquences et détermination relative des amplitudes, exige une théorie fondamentalement non linéaire.

Nous proposons maintenant une interprétation physique de ces deux propositions d'aspect mathématique, interprétation que nous n'affirmons pas pour exclusive bien qu'elle soit vraisemblable, et qui est d'ordre énergétique.

La stationnarité, dans un système physique, peut être envisagée de deux manières : ou bien comme une donnée *a priori*, dont l'explication est par suite superflue; ou bien au contraire comme l'aboutissement d'un régime antérieur transitoire, et dans ce cas on se doit d'étudier le processus qui mène d'un état initial au régime final stationnaire.

Nous attachant à ce deuxième point de vue, considérons un phénomène ordonné. Sa stationnarité implique la fixité de ses fréquences et des amplitudes relatives correspondantes, alors que, dans le régime transitoire, cette fixité était absente. On peut donc admettre que, dans le régime transitoire, il existait entre les différentes fréquences des interactions mutuelles qui en modifieraient constamment les amplitudes, et que ces interactions cessent — ou se font équilibre — dans le régime stationnaire. Du point de vue énergétique auquel nous nous plaçons, cela signifie que le système considéré est le siège *d'un échange d'énergies entre les différentes fréquences tant que dure le régime transitoire, et qu'on aboutit au régime stationnaire lorsque ces échanges sont parvenus à un équilibre de compensation.*

Nous ne nous prononçons pas ici sur la nature du support matériel de l'énergie afférente à telle ou telle fréquence, support dont la nature varie sans doute suivant les cas. Étant donné que la décomposition de Fourier permet toujours d'affecter une énergie à chaque fréquence, on peut parler d'échanges d'énergies entre fréquences, sans chercher plus loin pour l'instant.

L'examen du cas aléatoire après le cas ordonné nous permet de renforcer ce point de vue et de le préciser. Nous avons vu que, dans ce cas, la stationnarité implique la non-corrélation des fréquences, non-corrélation qui porte sur les propriétés d'ordre 2, ce qui confirme le point de vue énergétique auquel nous nous sommes placés. Dans l'état stationnaire, la loi aléatoire

qui gouverne chaque fréquence étant indépendante (au deuxième ordre) des autres fréquences, les échanges d'énergies ont donc lieu sans qu'il existe d'association privilégiée de fréquences (telle que celle qui se produirait si les échanges d'énergie avaient lieu par résonance). On peut admettre — sans que nous voulions présenter cette proposition comme une induction nécessaire — qu'il en était de même lors du régime transitoire. Cette absence de transmission privilégiée d'énergie entre fréquences nous conduit alors à admettre que les échanges ont lieu par l'intermédiaire d'un « milieu » totalement diffusant.

Que ce milieu soit un éther, un système corpusculaire, ou une manière de parler en attendant mieux, nous ne formulons pas d'hypothèse à ce sujet. L'essentiel consiste à utiliser, entre les fréquences qui évoluent vers l'état stationnaire ou y restent, un intermédiaire véhicule d'énergie.

Cette explication de la stationnarité par l'équilibre des échanges d'énergies permet-elle de rendre compte simultanément de la quantification des fréquences et de la détermination relative des amplitudes? Il est facile de montrer que oui, sur un exemple qui ne vise pas à décrire une réalité physique particulière, mais est donné à titre indicatif.

Considérons un ensemble d'oscillateurs à une dimension, de masses identiques qu'on pourra prendre pour unité. Supposons chaque oscillateur soumis à une force de rappel linéaire, dont la constante varie avec l'oscillateur; supposons, d'autre part, qu'aient lieu entre les oscillateurs les échanges d'énergie mentionnés plus haut. L'équation, valable pour l'oscillateur i :

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} + h(\mathrm{E}_i)\frac{dx_i}{dt} + \omega_i^2 x_i^2 = 0, \qquad \text{où} \quad \mathrm{E}_i = \frac{1}{2}\left[\omega_i^2 x_i^2 + \left(\frac{dx^i}{dt}\right)^2\right],$$

concorde avec ces hypothèses. La donnée des ω_i résume la structure du système, structure d'où sort la quantification des fréquences; la fonction $h(\mathrm{E}_i)$ résume la loi des échanges d'énergies.

Une condition suffisante pour qu'il y ait stationnarité est que E_i soit un zéro de $h(\mathrm{E})$; il y a en outre stabilité si h est croissante au voisinage de E_i. On voit que, si $h(\mathrm{E})$ est une fonction monotone croissante admettant un zéro (donc un seul) E_0, la relation $\mathrm{E}_i = \mathrm{E}_0$ détermine l'amplitude A_i de la vibration i, puisqu'on a $\mathrm{E}_i = (1/2)\,\omega_i^2\,\mathrm{A}_i^2$, et la détermine en fonction de la fréquence $\omega_i/2\pi$.

On peut noter, sur ce type d'équation, le caractère fondamental de la non-linéarité puisqu'une telle équation permet de régir le régime transitoire aussi bien que le régime stationnaire auquel il aboutit.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2305.

(*Laboratoire de Théories physiques, Institut H. Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Équivalence entre le principe de Bayes, le principe de l'entropie croissante et le principe des ondes quantifiées retardées.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Le formalisme du Calcul des probabilités est de soi symétrique entre avenir et passé. Pour retrouver le fait expérimental que le temps porte les systèmes isolés vers leurs états plus probables (et ne les en tire pas) il faut séparément introduire le *principe de Bayes*, qui est une interdiction formelle de calculer « aveuglément » [1] en rétrodiction. Les coefficients de Bayes sont estimés *extrinsèquement* à la dynamique interne du problème en étude.

2. La même situation se retrouve en Mécanique statistique (classique ou quantique). Pour retrouver le fait expérimental de la croissance de l'entropie avec le temps, il faut et il suffit d'introduire séparément le principe d'exclusion de la rétrodiction aveugle, ou principe de Bayes. Cet argument s'apparente à celui de Loschmidt, mais il va plus directement au cœur du problème, portant explicitement sur le retournement de la flèche du temps et non pas seulement sur le retournement des vitesses [2].

3. Le théorème de J. von Neumann [3] relatif à l'irréversibilité du processus de mesure en Mécanique quantique appartient à la classe des « théorèmes H » en ce sens qu'il implique la croissance avec le temps de l'entropie (définie ici en termes quantiques). Les précédentes remarques s'appliquent strictement à ce théorème, dont l'énoncé le plus simple est le suivant :

Étant donné une transition $i \rightleftharpoons f$, soient φ_i et ψ_f les systèmes orthogonaux complets caractérisant l'état initial et l'état final, p_i et q_f les poids statistiques correspondants, P et Q les plus grands p et q. Le théorème stipule que $P \geqq Q$, ce qui est bien une loi de nivellement. Le point important est que *la démonstration postule essentiellement que les solutions retardées de l'équation d'ondes sont utilisées* (solutions définies par leurs conditions aux limites initiales, et non finales).

Ainsi, le théorème en question de J. von Neumann démontre une liaison biunivoque entre le principe de Bayes (ou le principe de l'entropie croissante) et le principe des ondes retardées [4]. Ce résultat a la même universalité que la Mécanique quantique. En termes de chocs de particules (comme en Mécanique statistique classique), il introduit le concept parallèle d'une diffusion d'ondes; le *principe* des ondes retardées (dif-fusion et non con-fusion en cohérence de phases) introduit une dissymétrie temporelle dans le processus du choc considéré de manière collective.

4. *Le principe de raison suffisante* est fréquemment invoqué par les auteurs classiques en Calcul des probabilités. Poincaré [5] notamment s'en sert pour écarter un exemple d'évolution anti-Carnot, et P. Lévy [6] en fait le ressort du « passage de la probabilité subjective à la probabilité objective ». Nous voulons indiquer ici que le principe de raison suffisante (tel qu'il est compris dans ce problème) contient exactement ce qu'on voulait démontrer.

Le principe de raison suffisante stipule que l'hétérogène ne peut pas sortir « sans raison » de l'homogène. Le Calcul des probabilités se propose de montrer que l'improbable ne peut pas sortir spontanément du plus probable. C'est le même énoncé sous deux formes différentes.

5. Par ailleurs, le principe de raison suffisante est la traduction subjective du *principe de causalité*. Il apparaît donc que le principe de causalité (comme le principe de raison suffisante) ne sont que d'autres noms du principe général de l'irréversibilité physique, irréversibilité dont le caractère est macroscopique.

Le phénomène élémentaire *individuel* est symétrique entre avenir et passé, et il ne saurait être question à son sujet de causalité *retardée* [7].

6. Quant à la nature du principe d'interdiction de la rétrodiction aveugle ou des ondes avancées, elle est du type extrinsèque d'une *condition aux limites*.

En résumé, la dissymétrie entre avenir et passé du Calcul des probabilités, de la Mécanique statistique, de la Théorie des ondes quantifiées, considérés comme théories physiques, résulte *entièrement* du *décret d'interdiction de la rétrodiction aveugle*.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

[1] L'expression est de S. Watanabe, *Rev. Mod. Phys.*, 27, 1955, p. 179.

[2] La relation de notre argument à celui de Loschmidt est analogue à celle entre les inversions du mouvement à la Wigner et à la Racah en Mécanique quantique.

[3] *Les fondements mathématiques de la Mécanique quantique*, Alcan, Paris, 1946, chap. V.

[4] Nous avons, mais moins clairement, indiqué cette relation in *Comptes rendus*, 243 1956, p. 1728.

[5] *La Science et l'Hypothèse*, chap. XI, III.

[6] *Calcul des probabilités*, Gauthier-Villars, Paris, 1925, 1re partie, chap. II, no 10 et chap. III, no 18.

[7] Ce serait une erreur que de vouloir rattacher la macro-irréversibilité à d'éventuelles « T-violations » dans certaines transitions, car la théorie statistique telle qu'elle existe, et implique la « T-invariance », est numériquement très bien vérifiée.

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *A propos de l'interprétation des mesures par la clause de régularité.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'intérêt essentiel d'une série d'expériences — nous avons insisté maintes fois là-dessus — n'est pas de permettre la formulation de la loi Y (x) du phénomène Y en fonction d'un phénomène x : c'est seulement quand il s'agit d'un phénomène de théorie encore inconnue, sur lequel il faut avant tout posséder un document, que l'ambition du physicien ne va pas au delà d'un tel relevé. Normalement, la série des mesures y_i doit être exploitée en vue de la détermination d'un *résultat* physique apparaissant comme un caractère de la courbe Y (x), détermination à rendre aussi peu incertaine que possible malgré l'insécurité des mesures (par exemple, distance focale d'un système optique, considérée comme s'exprimant par une combinaison des coefficients de la relation homographique reliant les abscisses x et Y de l'objet et de son image). C'est dire quelle grave erreur de méthode constitue ordinairement la recherche d'une loi expérimentale par les moindres carrés.

Pourtant, si l'on est certain de posséder une expression analytique traduisant *fidèlement* les aspects fondamentaux du phénomène, la condition ainsi posée est tellement restrictive que ce sera à partir de cette expression, apparaissant alors comme très sûre, qu'on devra calculer les caractères de la courbe. Or, il existe une propriété, caractérisant avec cette rigueur une loi physique par rapport à tout autre type de loi : c'est la « régularité » présentée [1] comme liée à la simplicité de la distribution des signes dans le tableau de la différentiation successive des ordonnées d'abscisses équidistantes. On n'est assuré de détenir (sous une forme qui peut n'être pas la plus heureuse) la loi expérimentale aussi exacte que possible, que si l'on a pu retoucher les mesures par application du *principe de régularité.* Malheureusement cette application n'est satisfaisante que si elle porte sur un grand nombre de données, et elle ne serait alors possible qu'avec le secours d'une machine à calculer, relativement simple, mais qui n'existe pas.

Nous avons indiqué, dans un Ouvrage antérieur [2], des procédures imparfaites permettant d'aborder le problème dans le cas d'un très petit nombre de données. Mais le résultat, alors trop médiocre, ne justifie pas la complexité des opérations. Aux bords de l'intervalle expérimental, de toute manière, on ne peut avoir de précision, et il va de soi que, s'il y a très peu de données, on aura plus gravement à en souffrir.

Nous voudrions indiquer ici, le problème devant être traité avec détails dans une autre publication, qu'il est possible, dans le cas d'une fonction expérimentale décroissante, de chercher *méthodiquement*, lorsqu'on ne dispose que de peu de données, soit N, les retouches $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_N$ à leur

apporter, pour que la clause de régularité soit satisfaite dans de bonnes conditions; retouches *a priori quelconques*, à cela près que la précision, connue, des mesures, indique une limite pour leur valeur absolue; elles conduisent à des inégalités.

L'idée est de remplacer (N — 2) de ces inégalités par des égalités comportant des paramètres inconnus $\alpha_1, \ldots, \alpha_{N-2}$, dont l'intervention est de plus en plus *faible*, dont on connaît l'*allure*, et dont on détermine très vite l'*ordre de grandeur*. On arrive ainsi à exprimer tous les ε en fonction de deux d'entre eux, ε_j et ε_k, et les inégalités qui expriment la régularité permettent alors de calculer au mieux ces deux inconnues par un graphique $(\varepsilon_j, \varepsilon_k)$ à *deux* dimensions.

Formons le tableau des différences successives des données y_i, supposées d'abscisses équidistantes et désignons par $-h_1, +h_2, -h_3, \ldots$ (les h sont de signes quelconques) les éléments de la dernière ligne. Imaginons le tableau correspondant pour les ε, et soient de même $-\delta_1, +\delta_2, -\delta_3, \ldots$ les éléments de la dernière ligne. Les valeurs physiquement correctes Y_i sont les sommes $(y_i + \varepsilon_i)$, et les éléments de la dernière ligne du tableau relatif aux Y_i seraient $-\Delta_1, +\Delta_2, -\Delta_3, \ldots$, les Δ_i, sommes $(h_i + \delta_i)$, devant cette fois être tous *positifs*, en vertu de la clause de régularité. Leurs différences *secondes* devant être positives, il se peut qu'après avoir décru jusqu'à un certain minimum, ils finissent par croître.

Dans le cas de 8 mesures, comparons, par exemple, les expressions de Δ_6 et Δ_7 :

$$\Delta_6 = \varepsilon_2 - 6\,\varepsilon_3 + 15\,\varepsilon_4 - 20\,\varepsilon_5 + 15\,\varepsilon_6 + 6\,\varepsilon_7 + \varepsilon_8 + h_6,$$
$$\Delta_7 = \varepsilon_1 - 7\,\varepsilon_2 + 21\,\varepsilon_3 - 35\,\varepsilon_4 + 35\,\varepsilon_5 - 21\,\varepsilon_6 + 7\,\varepsilon_7 - \varepsilon_8 + h_7.$$

L'inconnue ε_5 y figure avec des coefficients élevés mais de signe *opposé*, de sorte qu'en écrivant le caractère positif de Δ_6 et de Δ_7 — après avoir rendu égaux à 140 les coefficients de ε_5 — on situe $140\,\varepsilon_5$ dans une fourchette *étroite* : en se mettant au centre on aurait une égalité approchée, qu'on rend *rigoureuse* en corrigeant par une certaine fraction θ de l'écart entre les extrêmes, écart de plus en plus petit quand augmente l'indice des ε. Les θ_i doivent varier de façon régulière.

En posant $\alpha_i = (1 - \theta_i)/(1 + \theta_i)$, on trouve $\Delta_{2n} = 2\,\alpha_{2n}\,\Delta_{2n-1}$, et $\Delta_{2n+1} = (2n + 1)\,\alpha_{2n+1}\,\Delta_{2n}/(n + 1)$. Dans le cas de 8 mesures, on prend ε_4 et ε_5 comme inconnues ε_j et ε_k. Les δ étant liés à ces inconnues par

$$\delta_1 + 3\,\delta_2 + 3\,\delta_3 + \delta_4 = \varepsilon_4 - \varepsilon_5,$$

et les Δ_i se trouvant liés à Δ_1 par les formules précédentes, on a Δ_1 par la relation

$$(1 + 6\,\alpha_2 + 9\,\alpha_2\alpha_3 + 6\,\alpha_2\alpha_3\alpha_4)\,\Delta_1 = h_1 + 3\,h_2 + 3\,h_3 + h_4 + \varepsilon_4 - \varepsilon_5.$$

Les autres ε_i s'exprimant par des formules connues au moyen des δ_l, on sait les relier aux Δ_l, et finalement, en exprimant la limitation des $|\varepsilon_i|$, on a des inégalités en ε_4 et ε_5 qu'on résout comme il a été dit.

Pratiquement, en exprimant la convexité des Δ_i, on trouve que les α_i partant de valeurs faibles, croissent constamment en atteignant, si i est assez grand, 0,5 et même un peu plus. Alors, donnant provisoirement aux autres α_i la même valeur, on voit quelle valeur approchée donner à α_2 pour que les inégalités auxquelles doivent satisfaire ε_4 et ε_5 ne soient pas impossibles. On étudie aussi comment varie le diagramme linéaire $(\varepsilon_4, \varepsilon_5)$ quand α_2 prend des valeurs voisines de celle-là. La progressivité régulière, nécessaire, des α_i, exigeant qu'on utilise des $\alpha_{i>2} \neq 0$, on en introduit en faisant varier méthodiquement la lenteur et la courbure de leur progression, et retouchant s'il y a lieu la valeur d'abord attribuée à α_2. On tend ainsi à placer le domaine permis à $(\varepsilon_4, \varepsilon_5)$ le plus au centre possible des limites fixées *a priori* par l'incertitude des mesures.

Cette procédure a été essayée avec succès. L'expression analytique de la loi se déduit du tableau des différences successives.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) *Publ. scient. et techn. Min. Air* (*P. S. T.*), nos N. T. 37, N. T. 46, N. T. 49.

(2) *Ibid.*, no N. T. 82.

PHYSIQUE DES VIBRATIONS. — *Faisceau d'ultrasons dans un guide d'ondes.* Note (*) de M. **François Canac**, présentée par M. Maurice Roy.

Les striogrammes d'un faisceau d'ultrasons se réfléchissant sur un miroir plan sont des séries de losanges jointifs dont les diagonales perpendiculaires et parallèles au miroir ont respectivement pour valeur $\lambda/\cos\alpha$ et $\lambda/\sin\alpha = \Delta$ (λ, longueur d'onde du faisceau incident et α angle d'incidence). Les losanges se déplacent parallèlement au miroir avec la vitesse C/sin α (C, vitesse du son). On peut les immobiliser par strioscopie.

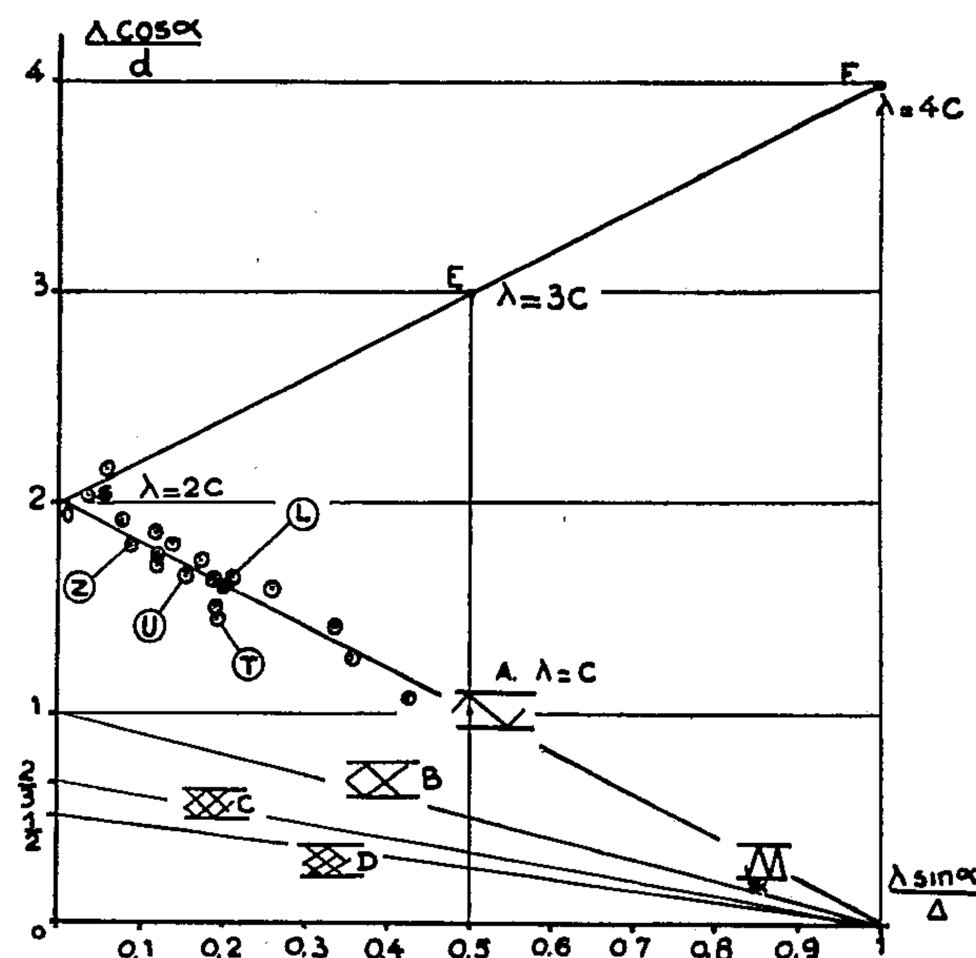


Fig. 1. — Répartition des losanges et des taches.

Disposons un deuxième miroir à une distance d de façon à former un guide d'ondes à une dimension. Soit $c = d/\cos\alpha$ le libre parcours du « rayon » ultrasonore entre les deux plateaux. Si celui-ci est plus grand que la longueur d'onde on observera suivant la valeur de leur rapport une ou plusieurs rangées de losanges emboîtées les unes dans les autres, et, dans le cas extrême des demi-losanges présentant la forme de « bâtons brisés ». Il est commode de faire intervenir les deux grandeurs $x = \lambda \sin\alpha/\Delta$ et $y = \lambda\cos\alpha/d$. La figure 1 B à titre d'exemple montre le lieu du point x, y (droite $x + y = 1$) quand $d = \lambda/\cos\alpha$ (une seule rangée de losanges).

La présente Note est relative au cas où la distance entre les plateaux diminuant, la longueur d'onde est supérieure au libre parcours. Supposons d'abord $c < \lambda < 2c$. La figure 2 permet de comprendre ce qui se passe. On a tracé la suite des triangles isocèles formés par le rayon sonore passant au bord A du plateau inférieur. Numérotons le sommet des triangles à partir

du premier ($n = 1, 2, \ldots$). Pour déterminer une suite de longueurs d'onde sur le trajet, joignons le point A à un des sommets, par exemple pour fixer les idées, au point 3 (*fig.* 2 *c*). Nous déterminons ainsi sur le rayon des points distants de $2c - (c/3)$ (ondes marquées en trait plein). Supposons que des points soient des nœuds de pression où le gradient est tel qu'un rayon lumineux perpendiculaire au plan de la figure soit dévié dans le sens de la marche. A mi-distance sont des nœuds (traits pointillés) où la déviation est en sens opposé. On constate alors sur la figure 2 *c* l'existence de six régions nodales consécutives où la déviation est en gros dans le même sens, suivies de six régions nodales où le phénomène est inversé. D'où, en strioscopie et

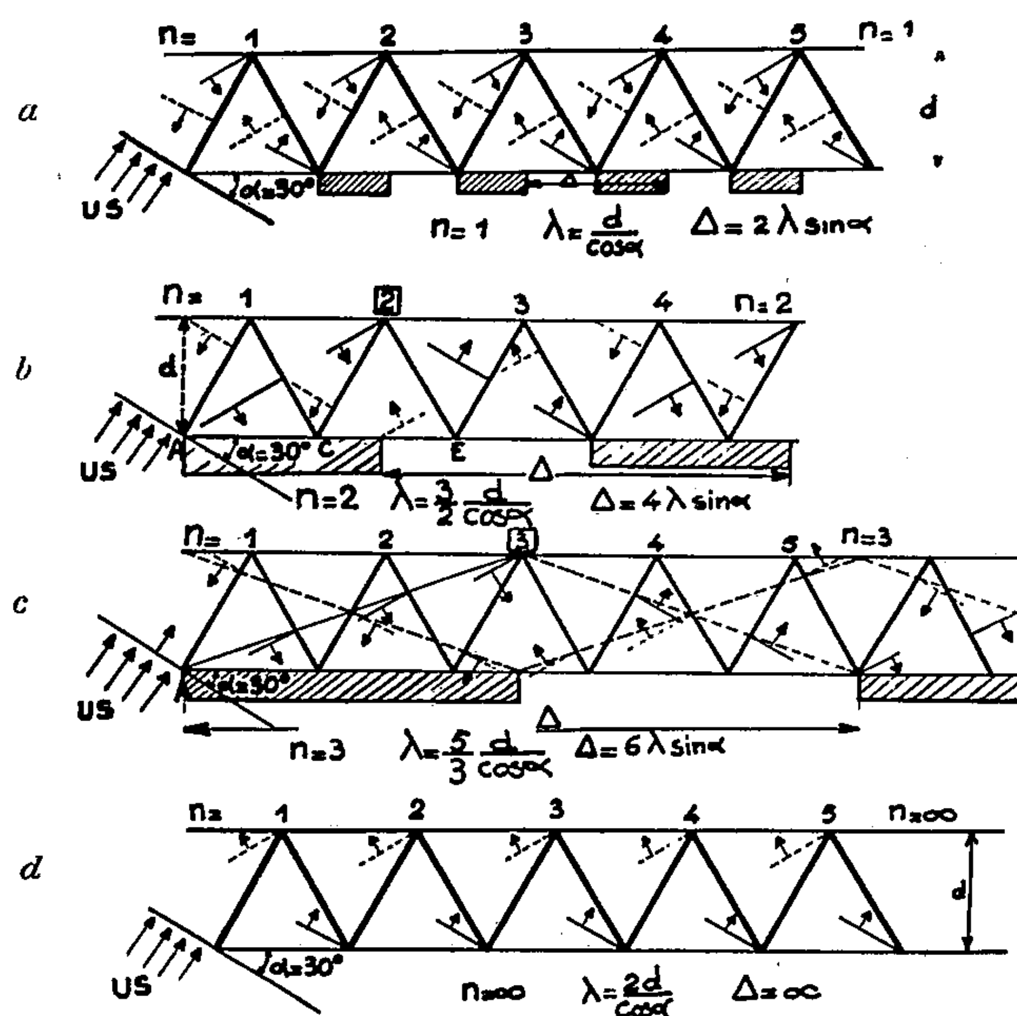


Fig. 2. — Formation des taches pour λ compris entre une fois et deux fois le libre parcours moyen.

par observation stroboscopique, une bande noire suivie d'une bande blanche avec la périodicité $\Delta = 6\lambda \sin\alpha$. D'une façon générale en joignant A à un sommet de rang n, nous déterminerons une longueur d'onde : $= (2\,d/\cos\alpha) - (1/n)\,(d/\cos\alpha)$ et une série régulière de taches allongées de périodicité $\Delta = 2\,n\,\lambda \sin\alpha$. En éliminant n entre ces deux relations $\lambda \cos\alpha/d = (2 - 2\sin\alpha)/\Delta$. Avec les conventions précédentes, le point figuratif x, y est sur la droite $y = 2 - 2\,x$ (*fig.* 1 A). A titre d'exemple, les figures 4 et 5 montrent les striogrammes obtenus dans deux cas. La longueur de la bande noire est proportionnelle à $n = 1/2\,x$.

Les bandes se déplacent avec la vitesse $(2\,n\,\lambda \sin\alpha)/T = 2\,n\,C \sin\alpha$. Elle est deux fois plus grande que la vitesse de déplacement de l'onde initiale comptée parallèlement au miroir. On observe donc finalement :

1° à un instant donné une suite de régions larges présentant alternativement des gradients de pression en sens contraire. La longueur de ces régions est $\Delta/2 = (\lambda\, d \sin \alpha)/(2\, d - \lambda \cos \alpha)$;

2° en un point donné (la bande se déplaçant) un gradient de pression oscillant entre deux valeurs opposées à la fréquence $1/T$.

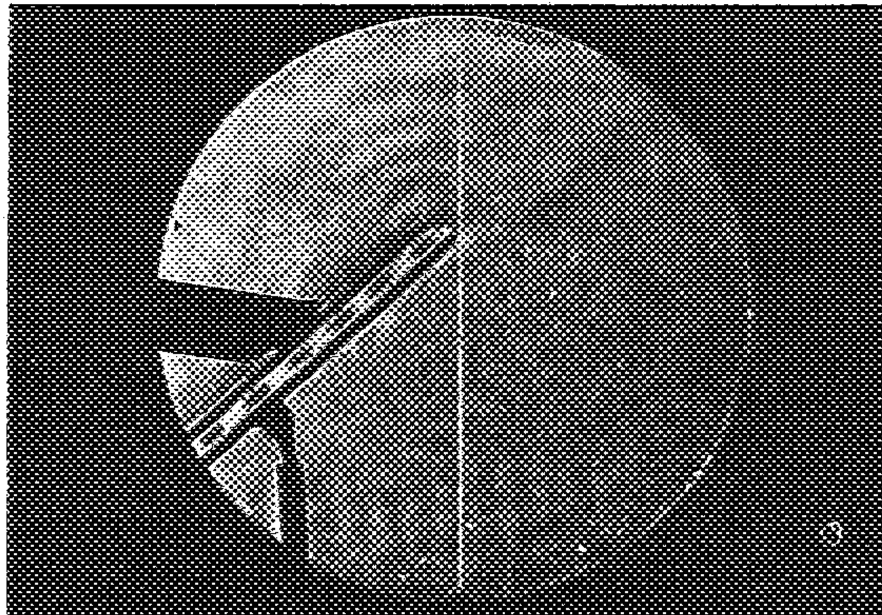


Fig. 3. — Striogramme. Point V.

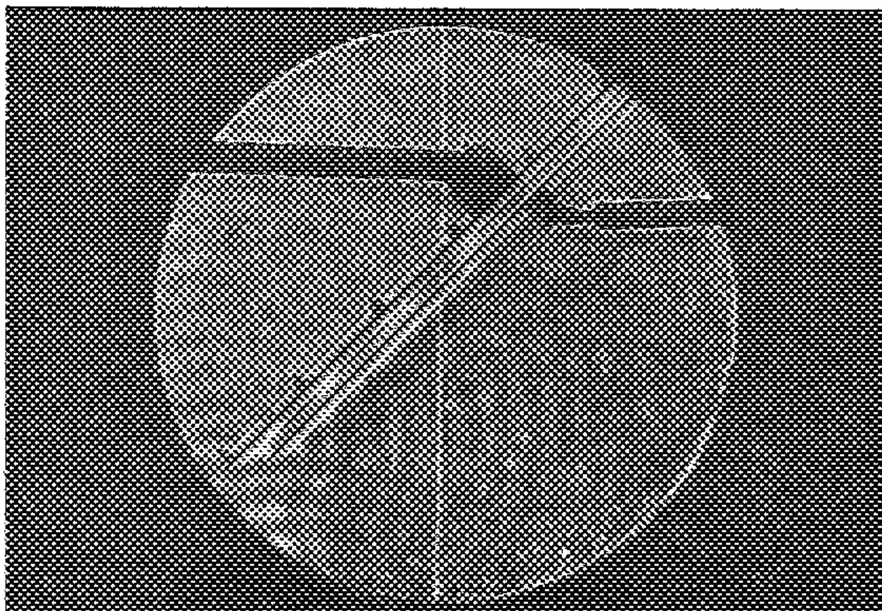


Fig. 4. — Striogramme. Point Z.

A la sortie, ce mouvement doit faire apparaître une fréquence égale à celle des ultrasons initiaux. En même temps la forme en créneau de l'oscillation peut faire apparaître des composantes aiguës.

Si la longueur d'onde est comprise entre 2 et 3 fois le libre parcours moyen on montrerait par un calcul analogue l'existence de taches allant cette fois en se rétrécissant quand λ croît, tandis que leur nombre augmente, la vitesse des déplacements restant égale à $2(n-1)\, C \sin \alpha$. Le point figuratif est alors sur la droite $y = 2 + 2\, x$ (*fig.* 1 E).

Mêmes remarques que précédemment pour ce qui se passe à la sortie.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur un convertisseur direct d'énergie thermique en énergie électrique.* Note de M. SIEGFRIED KLEIN, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit un certain nombre de nouvelles expériences faisant suite à celles exposées dans une Note précédente ( ) relative à l'obtention d'un courant électrique continu à partir d'un jet de vapeur ionisé. Des résultats analogues ont été obtenus en utilisant des moyens d'ionisation quelconques (flamme, lumière ultraviolette, élément radioactif). La distribution spatiale des potentiels dans le gaz chaud par rapport aux électrodes a été mesurée.

Nous avons décrit précédemment un dispositif qui permet d'obtenir une séparation efficace des charges électriques positives et négatives au moyen d'un jet de vapeur ou de gaz ionisé traversant à une vitesse élevée plusieurs électrodes cylindriques.

Nous avons d'abord vérifié que cette séparation des charges électriques peut être réalisée également avec un jet de gaz dont l'ionisation est obtenue dans une flamme.

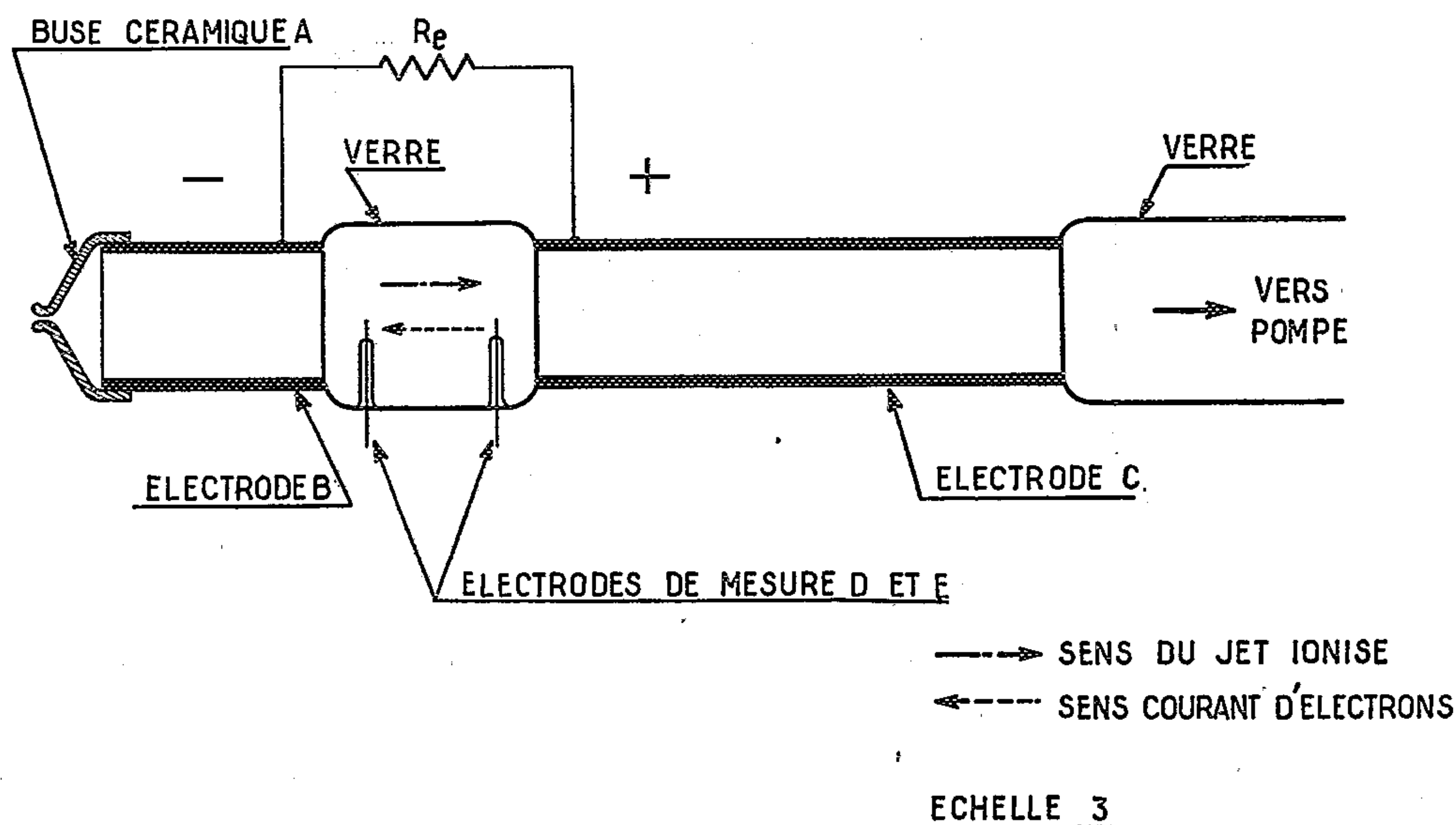


Fig. 1.

L'appareil est schématisé sur la figure 1. Il comporte une buse (*a*) en matière réfractaire, deux électrodes cylindriques (*b* et *c*), séparées par un manchon de verre (*d*) dans lequel sont insérées deux fines électrodes de mesure (*e* et *f*); l'appareil se termine par un manchon de verre (*g*). L'appareil est relié par ce manchon à une pompe à vide (non représentée).

Lorsque la pompe fonctionne, un vide partiel de l'ordre de 50 mm Hg s'établit dans le dispositif. L'air est, par conséquent, aspiré à travers la buse (*a*) et le jet d'air ainsi formé traverse le système à grande vitesse.

Si avant son entrée dans la buse, l'air est ionisé par un moyen quelconque (flamme d'un bec Bunsen ou d'allumette, source de lumière ultraviolette, rayonnement émis par une source radioactive), le jet gazeux obtenu donne naissance à une force électromotrice en traversant les électrodes (*b* et *c*), comme dans le dispositif décrit dans la Note précédente.

Cette force électromotrice est là encore de l'ordre de quelques volts. Le calcul montre que, compte tenu du taux d'ionisation, le courant observé est tel que pratiquement toutes les charges positives présentes sont collectées par la seconde électrode (*c*) si celle-ci est suffisamment longue. La valeur de cette force électromotrice, ainsi que l'intensité du courant électrique qu'on peut collecter sur les électrodes (*b* et *c*) :

1° augmentent avec le degré d'ionisation du jet gazeux;

2° sont en corrélation étroite avec la différence de température qu'on établit entre les deux électrodes.

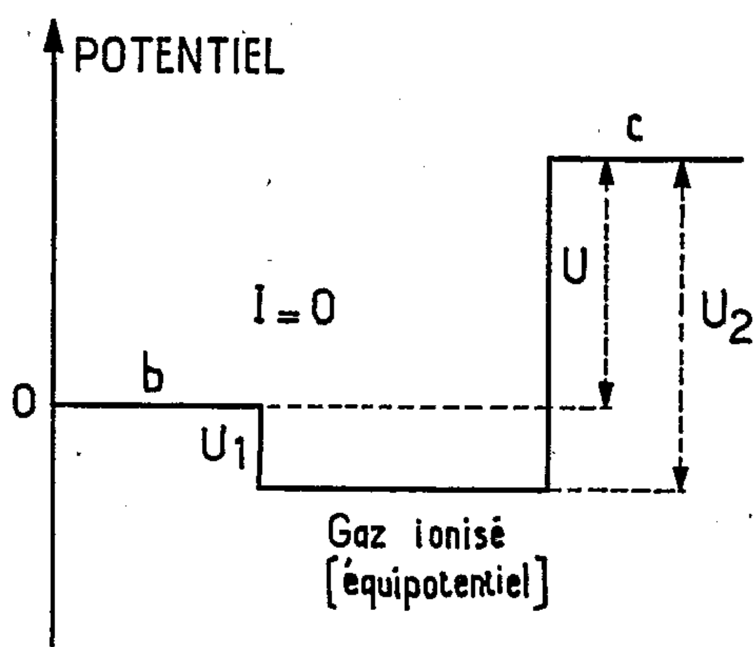


Fig. 2.

Nous tenons à insister tout particulièrement sur le rôle fondamental que semble jouer la température dans ce phénomène.

Des expériences récentes ont prouvé qu'on peut annuler le courant lorsque la première électrode est légèrement refroidie par rapport à la seconde.

Les relevés de potentiel électrique effectués avec des électrodes de mesure ont fourni les résultats indiqués sur les figures 2 et 3. La figure 2 représente le cas où les électrodes ne sont pas fermées sur un circuit extérieur. L'électrode *c* est positive par rapport à l'électrode *b*, mais le potentiel du gaz est négatif par rapport aux deux électrodes; le gaz lui-même est équipotentiel.

La figure 3 représente le cas où les électrodes sont fermées sur une résistance extérieure R_e. La résistance interne du gaz est R_i. Le potentiel varie d'une façon continue à l'intérieur du gaz dans l'espace entre les deux électrodes; comme dans le cas précédent, le gaz reste à un potentiel négatif par rapport à chacune des deux électrodes et la seconde électrode *c* reste positive par rapport à la première.

Il y aurait lieu de faire une correction pour tenir compte de la chute de potentiel entre gaz chaud et électrodes de mesure à l'intérieur de la couche de Debye; mais comme ces potentiels de contact, compte tenu des températures considérées des électrodes par rapport aux gaz chauds, ne peuvent excéder quelques centièmes de volt, cette correction nous a paru négligeable.

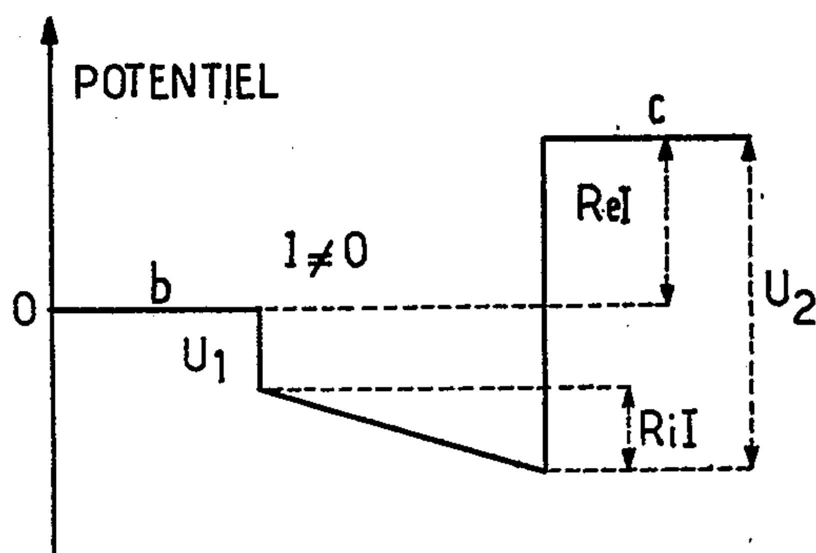


Fig. 3.

Ces expériences semblent mettre en évidence le fait suivant : lorsqu'un gradient de température est établi entre un gaz ionisé circulant à grande vitesse dans un conduit quelconque et la paroi de ce tube, il se produit une importante séparation de charges électriques à l'intérieur du gaz. Cette séparation de charges est mise en évidence si l'on dispose des électrodes collectrices dont les températures sont différentes dans le conduit.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 657.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Définition et mesure du champ moyen des atmosphériques de caractère impulsif* (¹). Note (*) rectificative de M. **Fernand Carbenay**, présentée par M. Louis de Broglie.

Page 1757, 1re, 4e et 8e lignes à partir du bas, *au lieu de* ρ, *lire* 2ρ.
1re et 4e lignes à partir du bas, *au lieu de* $e^{-\alpha t}$, *lire* $t^p e^{-\alpha t}$.

Page 1758, 3e ligne, *au lieu de* ρ, *lire* 2ρ.

(*) Séance du 21 novembre 1960.
(¹) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1756.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Étude des réactions produites par des ions moléculaires d'hydrogène traversant un gaz.* Note (*) de MM. **Joseph Guidini, René Belna, Georges Briffod** et **Claude Manus**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie la section efficace de production des particules neutres et des particules chargées par passage d'ions H_2^+ de 45 keV dans l'hydrogène, ainsi que la diffusion des particules secondaires.

Cette Note a pour but de présenter quelques résultats préliminaires obtenus au cours de mesures de section efficace de dissociation des ions moléculaires d'hydrogène. Le passage de ces ions dans un gaz donne lieu aux réactions suivantes ([1]) :

(1)	$H_2^+ \rightarrow H_1^0 + H_1^+$	σ_1
(2)	$H_2^+ \rightarrow H_1^+ + H_1^+ + e$	σ_2
(3)	$H_2^+ \rightarrow H_1^0 + H_1^0 - e$	σ_3
(4)	$H_2^+ \rightarrow H_2^0 - e$	σ_4

Cette étude nous a permis d'observer et de mesurer la diffusion des particules formées et de celles qui n'ont pas subi de transformation. Ces mesures ont été faites pour une énergie des ions de 45 keV.

Dispositif expérimental. — Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 1. Un accélérateur produit des ions d'hydrogène d'une énergie réglable entre 10 et 60 keV. L'analyseur magnétique A_1 isole la composante H_2^+, dont l'intensité est réglée à 10^{-15} A au moyen des diaphragmes D_1, D_2, D_3, D_4 et de la lentille fortement convergente L. Les ions passent ensuite dans la chambre de collisions et donnent naissance à des particules secondaires conformément aux réactions ci-dessus. Les particules neutres provenant des réactions (1), (3) et (4) sont reçues sur le détecteur P_1. L'analyseur magnétique A_2 dirige les particules chargées sur le détecteur P_2 : chaque détecteur est composé d'un scintillateur d'iodure de césium activé au thallium suivi d'un photomultiplicateur.

La discrimination entre les divers signaux reçus sur les détecteurs et leur comptage peut s'effectuer de deux manières :

1° en comparant leur énergie au moyen d'un compteur à sélection d'amplitude ([1]);

2° en vérifiant la simultanéité de l'impact de certaines particules sur les détecteurs au moyen d'un compteur à coïncidences.

Méthode de mesure. — 1° Le champ magnétique d'analyse A_2 est réglé pour compter sur le détecteur P_1 le nombre N_0 de particules neutres provenant des réactions (1), (3) et (4) et sur le détecteur P_2 le nombre N_{H^+} de particules H_1^+ et de paires 2 H_1^+ provenant des réactions (1) et (2).

2° Ce même champ est ensuite réglé pour compter sur le détecteur P_2 le nombre $N_{H_2^+}$ de particules H_2^+ non dissociées, et sur le détecteur P_1 le

nombre N_0 de particules neutres. Le temps de comptage dans ces deux opérations est déterminé en se servant du nombre de particules neutres comme référence. On détermine par ces mesures :

1° La section efficace de production des particules chargées $\sigma_1 + \sigma_2$.

2° La section efficace de production des particules neutres $\sigma_3 + \sigma_4$.

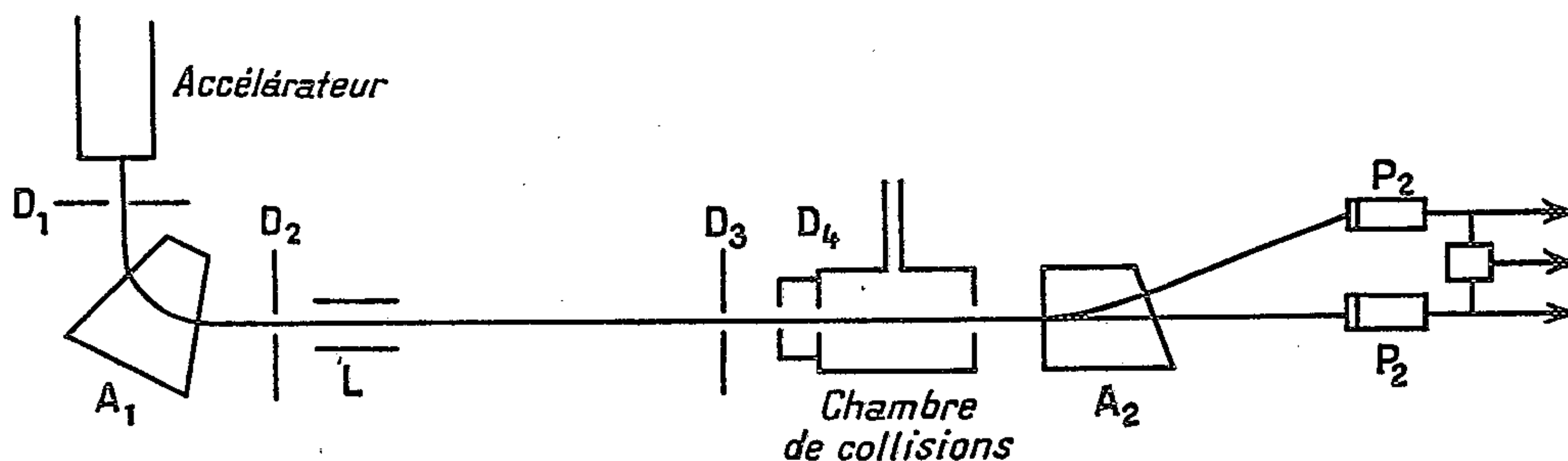


Fig. 1.

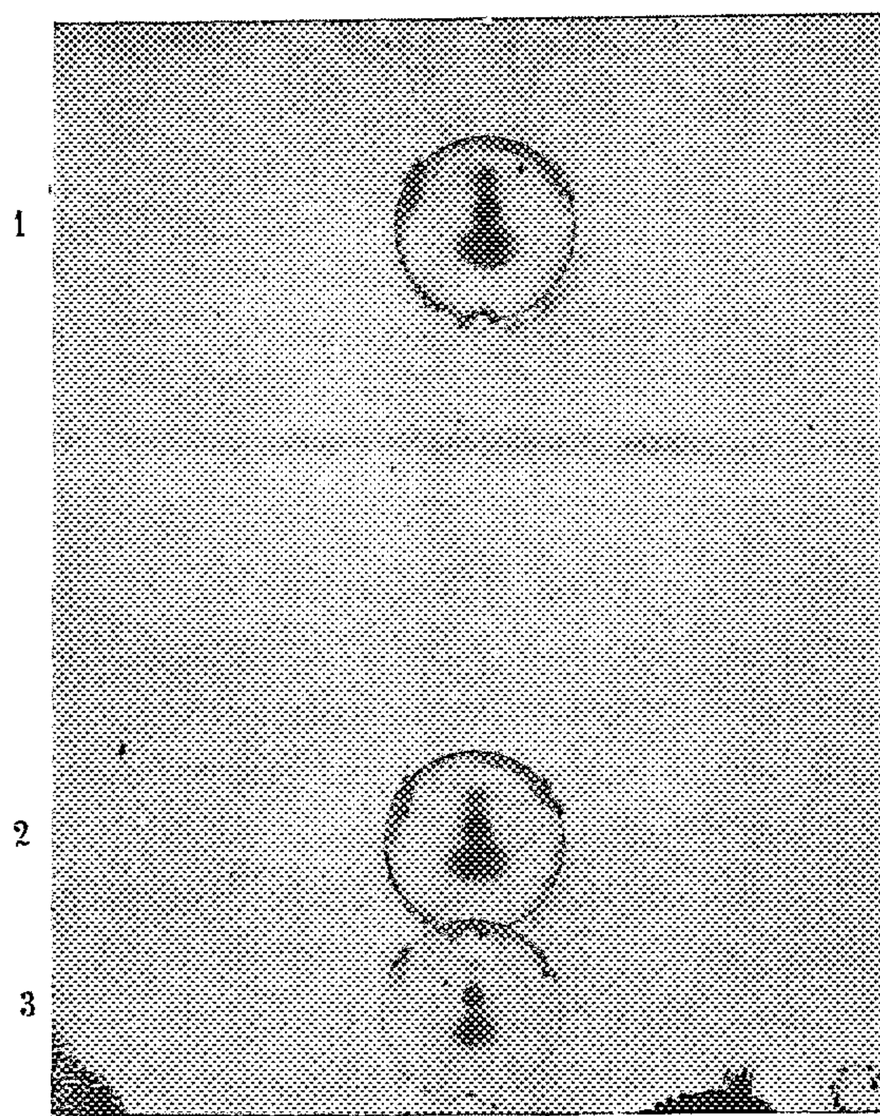


Fig. 2.

Pour des ions H_2^+ d'énergie 45 keV entrant en collision avec des molécules d'hydrogène, nous avons trouvé les valeurs suivantes :

$$\sigma_1 + \sigma_2 = 6.10^{-17}\ \text{cm}^2,$$
$$\sigma_3 + \sigma_4 = 3.10^{-16}\ \text{cm}^2.$$

Mesure de l'angle de diffusion. — De l'étude de la diffusion des produits de réaction on peut déduire de nombreuses indications importantes, en particulier la répartition spatiale des particules et la précision des mesures.

La méthode consiste à prendre des photographies de l'impact des particules sur les scintillateurs et à mesurer le noircissement obtenu au microphotomètre. La photographie ci-dessous montre les diverses taches obtenues en opérant avec des ions moléculaires H_2^+ passant dans de l'hydrogène moléculaire.

La tache n° 1 est due à l'impact des particules chargées H_1^+ et 2 H_1^+ provenant des réactions (1) et (2). La courbe n° 1 qui en résulte traduit la distribution de densité et montre que 90 % de ces particules ont été diffusées dans un cône d'angle au sommet inférieur à 0°,6.

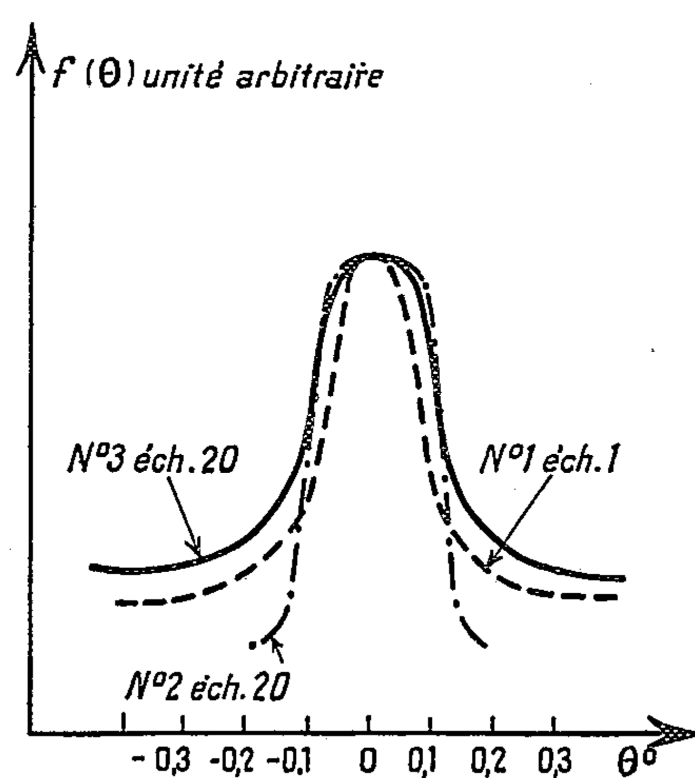


Fig. 3.

La tache n° 2 montre l'impact des particules H_2^+ n'ayant pas réagi. La netteté de bord souligne l'absence de fluctuation de leur angle d'émission; 80 % de ces particules se retrouvent dans une tache dont le diamètre est celui du faisceau. L'angle au sommet du cône de diffusion de la quasi totalité des particules est de 0°,1.

La tache n° 3 est due à l'impact des particules neutres H_1^0, 2 H_1^0 et H_2^0 provenant des réactions (1), (3) et (4). La réaction (4) en tant qu'échange de charge se fait avec une faible variation d'énergie, son angle de diffusion est donc petit et peut être comparé à celui des particules H_2^+. A partir de cette constatation on peut montrer que la principale contribution à la diffusion est due aux particules H_1^0 et 2 H_0^1. La courbe n° 3 indique que l'angle au sommet du cône de diffusion est de 0°,8 et que la diffusion des particules H_1^0 et des paires 2 H_1^0 est comparable à celle des particules H_1^+ et des paires 2 H_1^+.

(*) Séance du 17 octobre 1960.

(1) SWEETMAN, *Phys. Rev. Letters*, 3, n° 9, 1959, p. 425. P. M. STIER and C. F. BARNETT, *Phys. Rev.*, vol. 103, n° 4, 1956; N. V. FEDORENKO et all., *Soviet physics*, JETP, (9), vol. 36, n° 2, 1959.

(*Centre d'études nucléaires de Saclay,*
Service de Physique appliquée, Section d'Ionique générale.)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Luminescence en phase vapeur et en solution étendue, cristallisée à 77° K de quelques aldéhydes et cétones aliphatiques.* Note (*) de Mme **Paule Longin**, transmise par M. Auguste Rousset.

Si l'on excepte le cas du formaldéhyde, les spectres de luminescence des aldéhydes et des cétones aliphatiques saturés, à l'état de vapeur et en solution cristallisée à 77° K, ne varient pratiquement pas quand les chaînes carbonées s'allongent. Ils sont donc spécifiques du groupement CO.

1. Les spectres d'absorption ultraviolette des aldhéhydes et des cétones aliphatiques présentent une bande située dans le proche ultraviolet dont la structure vibrationnelle, du côté des grandes fréquences, s'explique en première approximation, comme pour une molécule diatomique, à partir des fréquences du groupement CO à l'état électronique excité et à l'état normal. D'autre part, dans les spectres de vibration infrarouges et Raman des composés renfermant un groupement CO « extérieur », la fréquence de valence de ce vibrateur varie relativement peu. On peut donc espérer retrouver dans les spectres de luminescence les caractéristiques du groupement carbonyle tant du point de vue électronique que du point de vue vibrationnel.

C'est bien ce qu'on observe avec le formaldéhyde [1] dont la fluorescence se compose d'une dizaine de bandes fines. Par contre, le spectre de l'acétone [2] est constitué par une large bande continue dans laquelle la structure de vibration n'apparaît pas nettement. Les faibles luminescences des autres aldéhydes et cétones aliphatiques [3] ont été attribuées aux molécules de biacétyle qui se forment sous l'action du rayonnement ultraviolet [4].

L'étude des spectres d'absorption et d'émission du formaldéhyde montre que la fréquence de valence du groupement CO diminue fortement quand on passe de l'état électronique fondamental (1700 cm^{-1}) à l'état excité (1200 cm^{-1}); on en déduit que le passage à l'état excité s'accompagne d'un fort allongement de la liaison entre les atomes. En plaçant convenablement les paraboles de Morse correspondantes, F.J. Taboury a montré qu'on peut rendre compte des maximums d'absorption, à l'état condensé, du groupement CO assimilé à une molécule diatomique [5], [6].

2. Nous rapportons ici les résultats d'une étude des spectres de luminescence de quelques aldéhydes et cétones aliphatiques saturés.

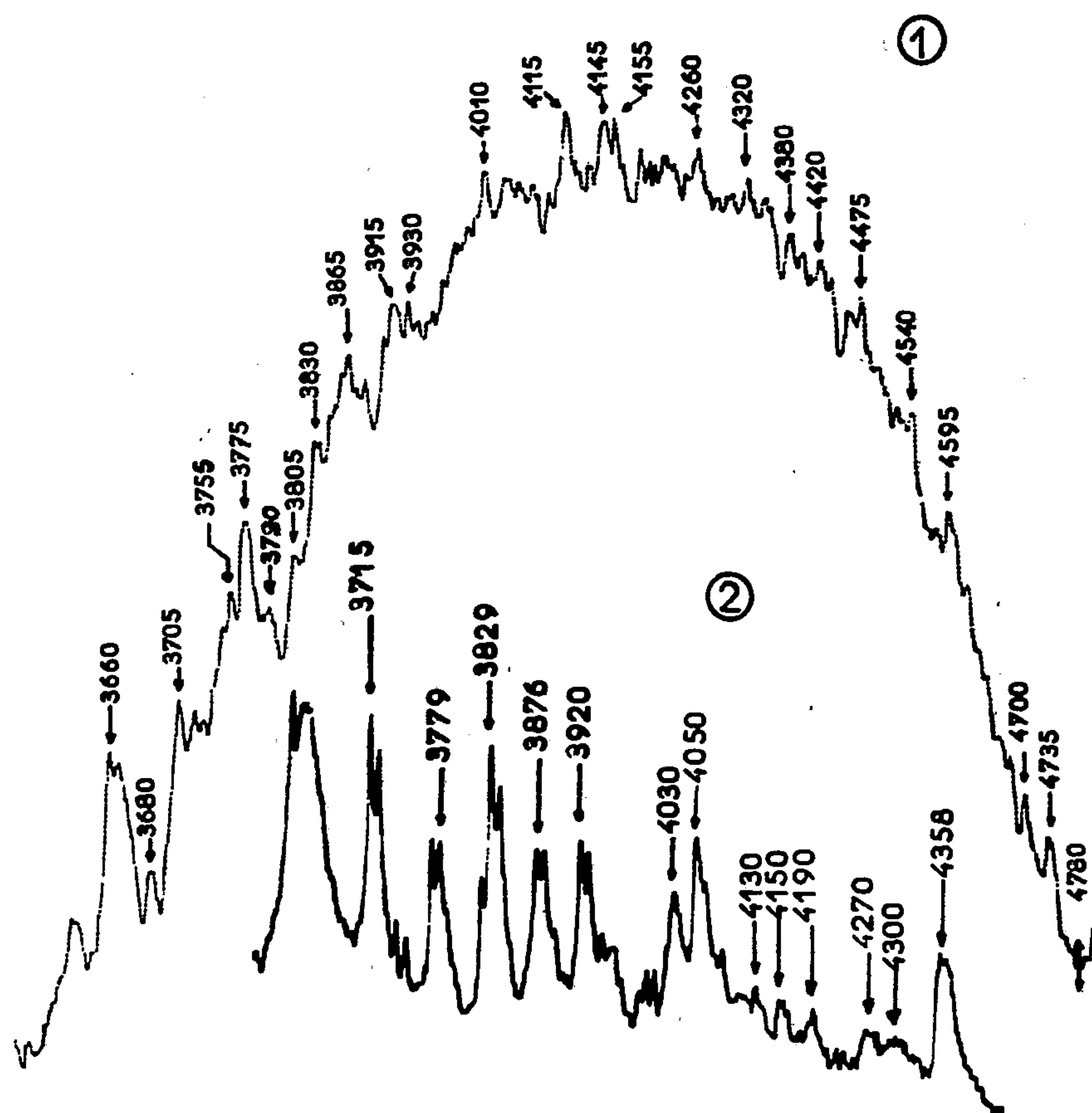
1° *Luminescence des vapeurs.* — Comme l'émission est toujours faible il faut utiliser un montage puissant (lampe SP 500 et spectrographe ouvert) et supprimer toute lumière parasite dans le domaine spectral de la luminescence (monochromateur et filtres optiques, tubes en croix).

Nous avons retrouvé le spectre bien structuré du formaldéhyde.

Pour toutes les cétones étudiées : acétone, diéthyl et éthylméthylcétone, cyclohexanone, -pentanone, -heptanone, nous observons une large bande

continue (3 450-5 000 Å) dont le maximum principal se situe vers 4 300 Å. Pour l'acétone seulement, on distingue du côté des grandes fréquences, des épaulements qui coïncident avec les bandes de grandes fréquences du formaldéhyde.

Les spectres des autres aldéhydes ressemblent à celui de l'acétone, mais la structure se précise quand on passe du butanal au propanal et surtout à l'éthanal (*figure*).



Luminescence de l'éthanal.
1, vapeur; 2, solution dans l'hexane cristallisée à 77° K.

2° *Luminescence des aldéhydes à 77° K.* — Les spectres de luminescence à basse température, dans un solvant vitreux, sont bien structurés dans le cas des aldéhydes et des cétones aromatiques fortement fluorescentes [7]. L'emploi de solutions cristallisées dans les carbures paraffiniques affine la structure et augmente l'intensité des bandes si le solvant est convenablement choisi [8].

Nous avons étudié en solutions étendues, cristallisées à la température de l'azote liquide, la luminescence des aldéhydes précédemment examinés en vapeur. Pour ces quatre composés nous avons obtenu le même spectre;

sur la figure 1 nous avons reproduit l'enregistrement de celui obtenu avec l'éthanal en solution dans l'hexane-*n* :

— entre 3 700 et 4 000 Å on distingue nettement cinq bandes fortes et trois faibles, dont les maximums sont très aigus; sur les meilleurs clichés chaque bande se dédouble, probablement par effet de site, en deux composantes distantes de 7 Å;

— entre 4 000 et 4 500 Å l'émission est très faible et la structure mal définie.

3. A l'état de vapeur, l'enveloppe du spectre de luminescence reste la même qu'il s'agisse d'une cétone ou d'une aldéhyde et cela quelle que soit la longueur de la chaîne liée au CO (le formaldéhyde excepté); on peut donc interpréter cette émission comme une transition entre deux niveaux électroniques du groupement carbonyle.

La structure de vibration, pratiquement inexistante dans les spectres d'émission des cétones, apparaît plus nettement dans ceux des aldéhydes; avec ces derniers composés elle se précise quand la longueur de la chaîne carbonée diminue. La disparition de la structure s'expliquerait donc par l'augmentation du nombre des fréquences fondamentales et de leurs combinaisons.

Avec les solutions cristallisées, le spectre est moins étendu, mais les fréquences relatives aux aldéhydes à 77° K se retrouvent parmi les principales fréquences de l'éthanal en vapeur. On peut donc supposer que, dans les deux cas, l'émission se produit à partir du niveau $v' = 0$ de l'état excité; cette hypothèse est en bon accord avec la durée de vie relativement longue, 10^{-3} s, de l'état excité, probablement métastable.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) G. HERZBERG et K. FRANZ, *Z. Phys.*, 720, 1932, p. 76.

(2) G. W. LUCKEY, A. B. F. DUNCAN et W. A. NOYES, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 407.

(3) P. PRINGSHEIM, *Fluorescence and Phosphorescence*, Intersciences Publishers, New-York, 1949, p. 258.

(4) On a étudié également l'émission de vapeurs organiques sous l'effet de champs haute fréquence ou de chocs électroniques. Dans le cas de l'acétaldéhyde la plus grande partie de la luminescence est due aux produits de dissociation de la molécule.

(5) J.-P. DOUCET, *Diplôme d'Études supérieures*, Poitiers, 1958.

(6) F.-J. TABOURY, *J. Chim. Phys.*, 47, 1959, p. 740.

(7) V. L. ERMOLAEV, *Optique et Spectroscopie*, 1, 1956, p. 4.

(8) E. V. SHPOLSKY, *Optique et Spectroscopie*, 4, 1958, p. 620; E. V. SHPOLSKY et L. A. KLIMOVA, *Izvest. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 23, 1959, p. 23.

(*Laboratoire d'Optique moléculaire, Falcuté des Sciences, Bordeaux.*)

RAYONS X. — *Obtention de profils intrinsèques de raies de diffraction des rayons X par réflexion et par transmission.* Note (*) de M. **André Authier**, présentée par M. Jean Wyart.

On utilise le phénomène de réfraction multiple des rayons X à travers un cristal parfait pour établir une corrélation pratiquement biunivoque entre l'angle d'incidence et la longueur d'onde des rayons d'un pinceau. Ce pinceau est utilisé pour enregistrer des profils intrinsèques de raies de diffraction.

Les principales difficultés rencontrées lorsqu'on veut obtenir le profil intrinsèque d'une raie de diffraction proviennent de la largeur naturelle des raies d'émission des rayons X et de la divergence des faisceaux utilisés. Par profil *intrinsèque* nous entendons en effet la courbe de réflexion d'un faisceau électromagnétique rigoureusement parallèle et monochromatique; un tel faisceau idéal n'est pas réalisable en pratique. Le premier montage mis au point pour s'en rapprocher est celui du double spectrographe dans l'agencement (1, — 1); le profil observé est alors le produit de composition de deux courbes de même largeur :

$$\mathcal{R}_h = \frac{R_h \star R_h}{R_h \star 1}, \qquad (1)$$

où R_h est le pouvoir réflecteur I/I_0 de chacun des deux cristaux. Une amélioration importante a été apportée par Renninger [1] avec le montage en triple spectrographe dans l'agencement (n, n, $\pm$ 1). Le faisceau issu du deuxième cristal est presque parallèle et sa composition spectrale correspond au domaine de réflexion de chacun des deux cristaux. Si n est élevé, ce domaine est sensiblement plus étroit que celui du troisième cristal. Le profil observé est alors le produit de composition de la courbe de réflexion du cristal par une courbe trois fois plus étroite par exemple, et il se rapproche davantage du profil intrinsèque.

Le montage que nous avons utilisé pour la mise en évidence de la double réfraction [2] nous permet de serrer de très près le profil intrinsèque et d'établir une corrélation beaucoup plus précise entre l'angle d'incidence et la longueur d'onde : le profil observé est le produit de composition de la courbe de réflexion par une courbe 40 fois plus étroite.

Le faisceau issu du foyer F du tube illumine un premier cristal C_1 de silicium, sans dislocation, de 2,78 mm d'épaisseur, le plan réflecteur (220) étant perpendiculaire à la face d'entrée du cristal (*fig.* 1). Supposons tout d'abord le rayonnement issu du tube rigoureusement monochromatique. Les rayons ayant subi le phénomène d'interférence sont étalés à la sortie du cristal en un pinceau de 1 mm de hauteur, chaque rayon correspondant à un angle d'incidence différent. Une fente *f* placée dans le pinceau permet par suite d'isoler des rayons ayant une incidence donnée. La relation

entre la position y de la fente par rapport au milieu du faisceau et l'écart $\Delta\theta$ entre l'angle d'incidence du rayon et l'incidence de Bragg θ_B est

$$y = -d \operatorname{tg} \theta_B \frac{\eta}{\sqrt{1+\eta^2}}, \tag{2}$$

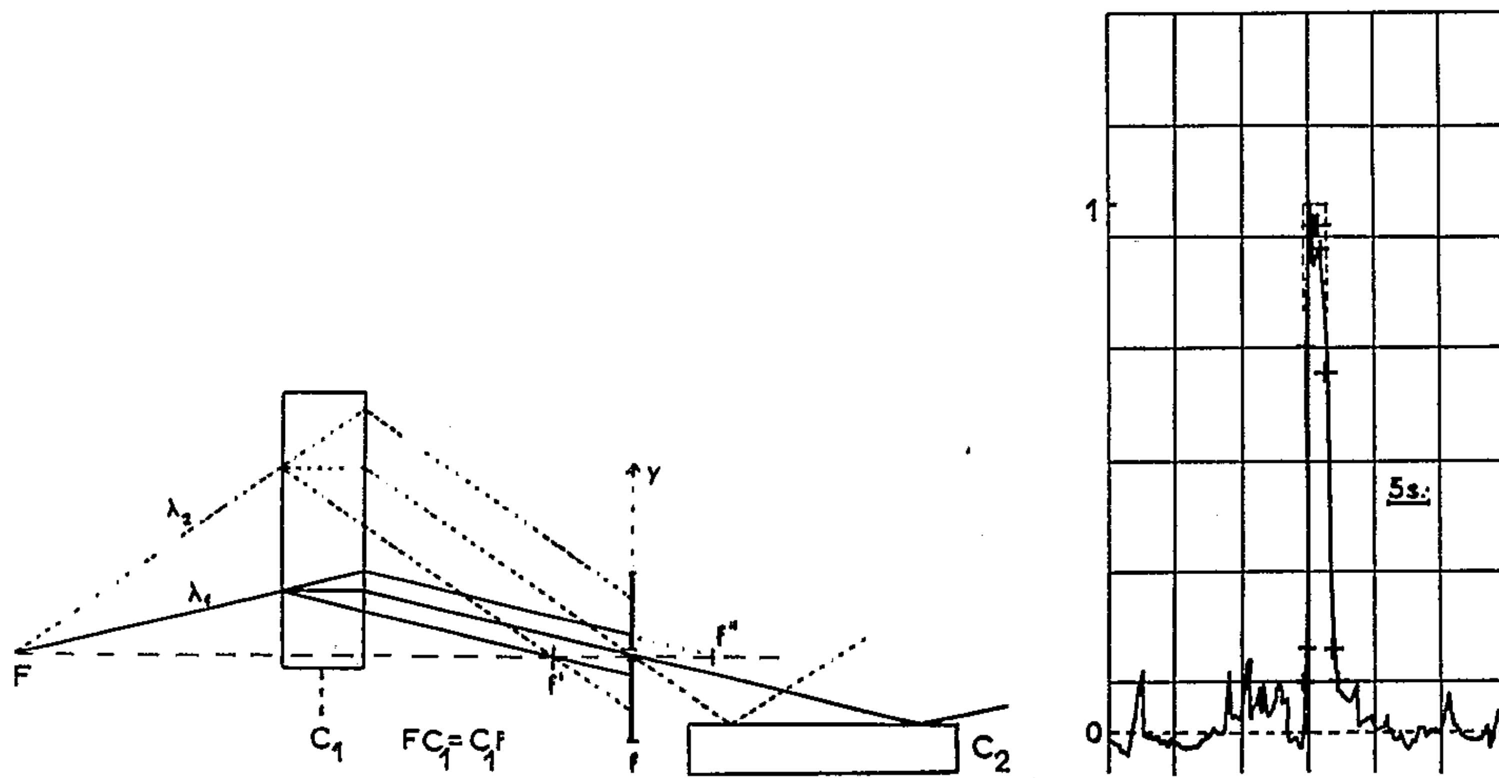


Fig. 1. Fig. 3.

Fig. 3. — Profil enregistré en valeur absolue du pouvoir réflecteur d'un cristal de silicium. Plan réflecteur : (220). Les croix indiquent les valeurs théoriques. En traits pointillés le domaine de réflexion totale pour un cristal sans absorption.

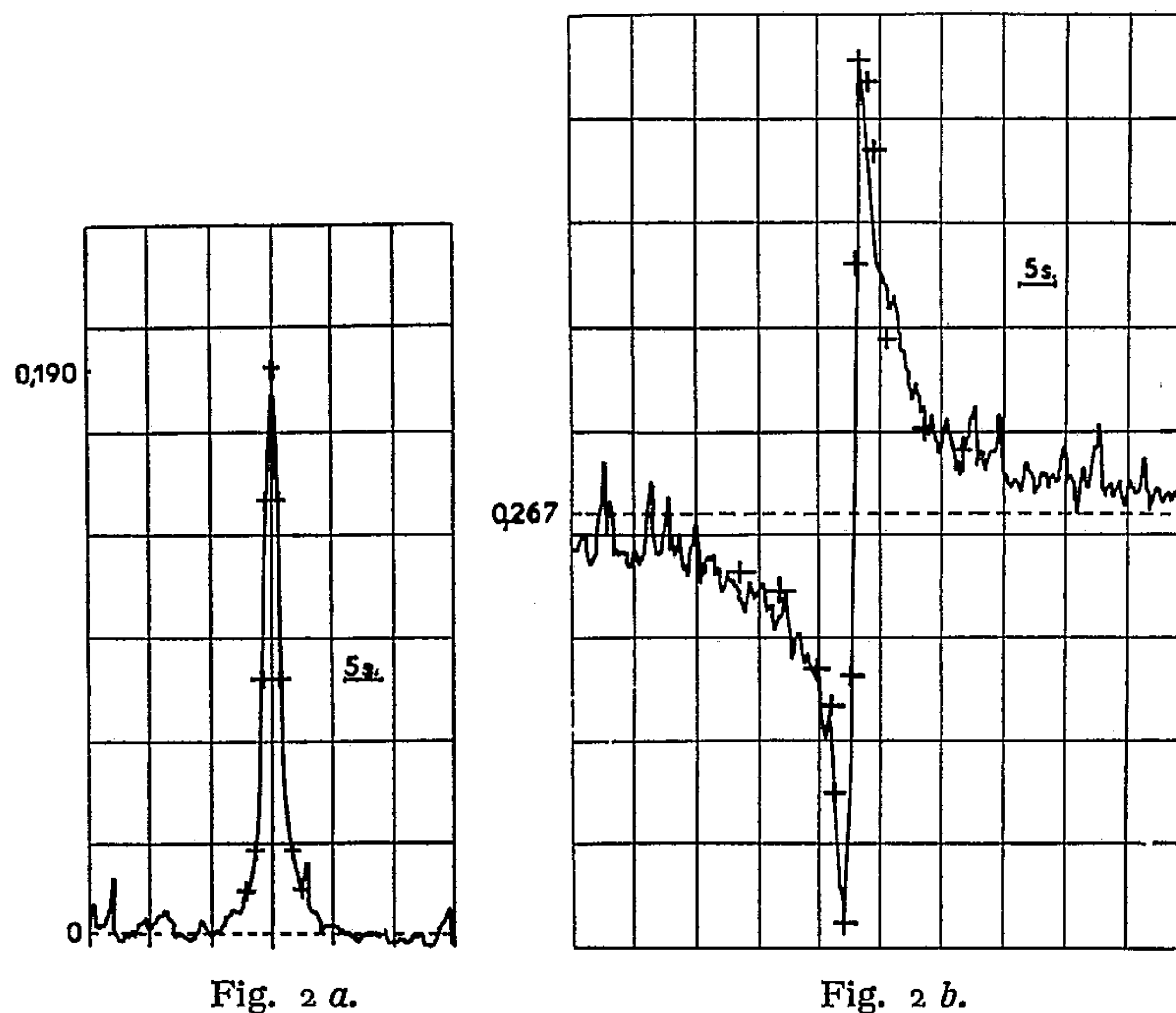


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

Fig. 2. — Profils enregistrés, en valeur absolue, des pouvoirs réflecteurs R_0 et R_h à travers un cristal de silicium de 0,90 m d'épaisseur. Plan réflecteur / (220). Les croix indiquent les valeurs théoriques.

a. R ; *b*. R_0.

où d est l'épaisseur du cristal et η est proportionnel à $\Delta\theta$ [3]. Si la fente est située au milieu du faisceau, elle permet d'isoler des rayons ayant l'incidence de Bragg avec une précision donnée par l'équation

$$(3) \qquad \Delta y = d \operatorname{tg}\theta_B \frac{\Delta\eta}{(1-\eta^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

En fait le rayonnement est polychromatique et, pour que la fente n'isole que *des rayons ayant frappé le premier cristal sous l'incidence de Bragg*, il faut et il suffit que la fente et le foyer soient à égale distance du cristal C_1. Nous avons ainsi établi dans le pinceau issu de f une corrélation entre la longueur d'onde et l'angle d'incidence de chaque rayon avec une précision donnée par l'équation (3). Dans nos expériences la dimension du foyer est de 0,02 mm et la largeur de la fente 0,03 mm. La précision angulaire correspondante est de 0,05 s.

Supposons maintenant que le pinceau ainsi isolé frappe un deuxième cristal C_2, en position de réflexion ou de transmission, et que les plans réticulaires des deux cristaux soient rigoureusement parallèles. Par suite de la position que nous avons donnée à la fente, les rayons du pinceau, qui ont chacun une longueur d'onde différente, satisfont *tous* à la condition de Bragg. Si le deuxième cristal tourne d'un angle $\Delta\theta$ autour de la normale au plan d'incidence, le pouvoir réflecteur R_h du deuxième cristal est le même pour chacun des rayons du pinceau et l'on a

$$(4) \qquad R_h = \frac{I(\lambda_1)}{I_0(\lambda_1)} = \frac{I(\lambda_2)}{I_0(\lambda_2)} = \ldots = \frac{\int I(\lambda)\, d\lambda}{\int I_0(\lambda)\, d\lambda}.$$

Le profil enregistré est donc bien le profil intrinsèque, à la divergence de 0,05 s près du faisceau incident.

Nous avons vérifié (*fig.* 2 et 3) la précision de la corrélation que nous avons établie en enregistrant les courbes de réflexion des faisceaux *transmis* à travers un cristal de silicium de 0,90 mm d'épaisseur, sans dislocation, et la courbe de réflexion *sur* un cristal de silicium presque parfait, (3 000 dislocations/cm^2). Dans ce dernier cas la région du cristal éclairée par les rayons X avait une surface de $0,15 \times 2\ \text{mm}^2$ et n'était coupée en moyenne que par une seule dislocation. Les faces cristallines ont été polies soigneusement avec de l'alumine sur du feutre puis polies chimiquement (1 mn dans un mélange de 1 part FH 48 % et de 3 parts NO_3H 70 %). Le rayonnement utilisé est Mo K_α; le dispositif enregistreur a été décrit ailleurs [3].

(*) Séance du 21 novembre 1960.

[1] M. RENNINGER, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 597.
[2] A. AUTHIER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2003.
[3] A. AUTHIER, *Acta Cryst.*, (sous presse).

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Champ de forces du milieu cristallin et matrice de Fourier des halogénures alcalins.* Note (*) de M. **Nino Boccara**, présentée par M. Jean Laval.

On donne une expression générale de la matrice de Fourier relative aux cristaux d'halogénures alcalins du type ClNa en considérant le champ de forces comme la somme d'un champ tensoriel et d'un champ coulombien.

L'énergie mutuelle de deux ions peut être résolue en trois composantes. La première suit la loi de Coulomb, la deuxième résulte de la pénétration des atmosphères électroniques des deux ions, et la troisième obéit à la loi de Van der Waals. Les interactions non coulombiennes seront prises en compte globalement dans un champ de forces dit « tensoriel » assujetti à la symétrie du milieu cristallin. Les forces de rappel de ce type décroissent rapidement avec la distance des deux ions. Au contraire, le champ coulombien d'un ion se fait sentir à plus longue distance.

La matrice de Fourier Γ[1] est donc la somme de deux matrices [2] : Γ_t correspondant à la partie tensorielle du champ et Γ_c correspondant à la partie coulombienne.

Les constantes de rappel qui se rapportent aux interactions entre les ions représentés sur la figure ont pour composantes tensorielles :

$$\begin{bmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} b & c & 0 \\ c & b & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} \gamma & \delta & \delta \\ \delta & \gamma & \delta \\ \delta & \delta & \gamma \end{bmatrix}$$

Ion 0-ion 1. Ion 0-ion 2. Ion 0-ion 3.

Si l'on néglige les composantes tensorielles des constantes de rappel entre deux ions plus éloignés l'un de l'autre que les ions 0 et 3 il faut faire état de 10 coefficients :

2 coefficients pour les premiers voisins (α, β);

6 coefficients pour les deuxièmes voisins :

3 pour l'interaction cation-cation (a_M, b_M, c_M),

3 pour l'interaction anion-anion (a_X, b_X, c_X);

2 coefficients pour les troisièmes voisins (γ, δ).

Soient μ_M la masse du cation, μ_X la masse de l'anion, $\vec{S}$ le vecteur d'onde et d l'arête de la maille cubique du réseau cristallin.

Je poserai $\pi\vec{S}d = \vec{\sigma}$, de composantes ($\sigma_1$, σ_2, σ_3).

Les éléments de la matrice de Fourier Γ_t ont alors pour expression

$$\gamma_{t\,11}^{XX} = \frac{1}{\mu_X}\{-[2\alpha + 4\beta + 4a_X + 8b_X + 8\gamma] + 4b_X\cos\sigma_1\cos\sigma_2 + 4b_X\cos\sigma_1\cos\sigma_3 + 4a_X\cos\sigma_2\cos\sigma_3\},$$

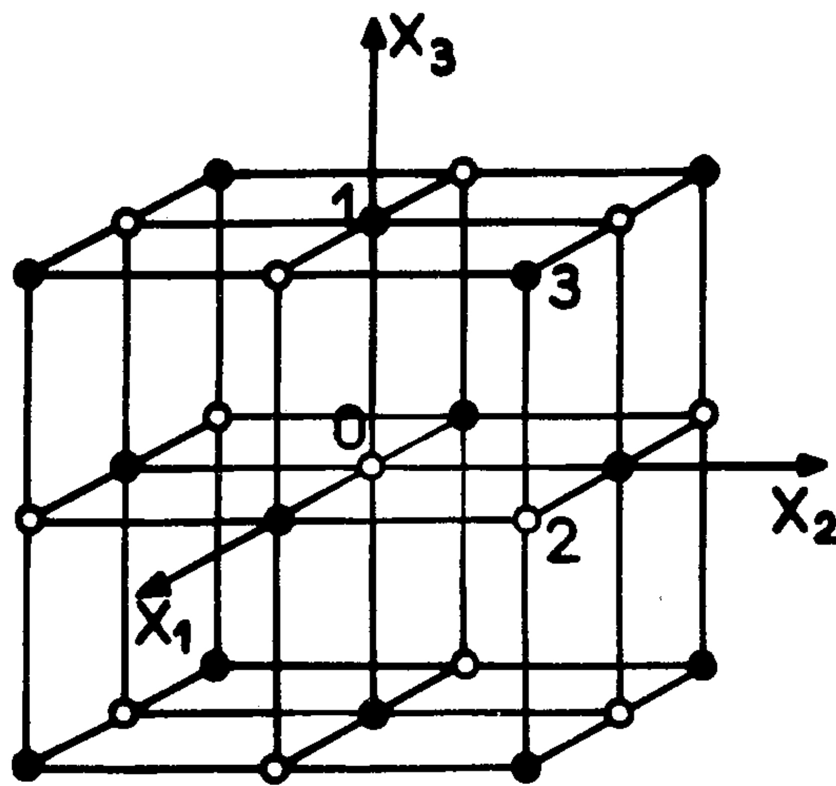
$$\gamma\iota_{12}^{XX} = \gamma\iota_{21}^{XX} = -\frac{4}{\mu_X} c_X \sin\sigma_1 \sin\sigma_2,$$

$$\gamma\iota_{11}^{XM} = \gamma\iota_{11}^{XM} = \frac{1}{\sqrt{\mu_X \mu_M}} \{ 2\alpha \cos\sigma_1 + 2\beta(\cos\sigma_2 + \cos\sigma_3)$$
$$+ 8\gamma \cos\sigma_1 \cos\sigma_2 \cos\sigma_3 \},$$

$$\gamma\iota_{12}^{XM} = \gamma\iota_{21}^{XM} = \gamma\iota_{12}^{MX} = \gamma\iota_{21}^{MX} = -\frac{8}{\sqrt{\mu_X \mu_M}} \gamma \sin\sigma_1 \sin\sigma_2 \cos\sigma_3,$$

les autres éléments étant obtenus par permutation circulaire.

Pour évaluer la composante coulombienne des forces de rappel des ions il est nécessaire de ne plus se limiter aux ions proches voisins mais de prendre en compte les interactions entre des ions séparés par des plus grandes distances.



Les éléments de la matrice de Fourier Γ_c ont été calculés par Kellermann (3). Il nous suffira de remplacer dans ses résultats la charge électrique de l'électron e par la charge effective de l'ion e^* qui conduit à la valeur correcte du dédoublement de la fréquence optique principale (4) ($e^* < e$).

La matrice de Fourier que nous obtenons ainsi contient 11 paramètres : 10 pour la partie tensorielle et 1 pour la partie coulombienne. Pour calculer ces paramètres, nous ne connaissons que les valeurs de cinq grandeurs, les trois coefficients d'élasticité, la fréquence de la radiation infrarouge absorbée par le cristal, et le rapport ρ des fréquences des oscillations optiques longitudinales et transversales pilotées par des vecteurs d'onde infiniment petits. Nous devons donc faire certaines hypothèses afin de réduire à cinq le nombre des paramètres.

1° Nous supposerons que les forces sont centrales à partir des deuxièmes voisins, ce qui donne

$$b_M = c_M, \qquad b_X = c_X, \qquad a_X = a_M = 0,$$
$$\gamma = \delta.$$

2° Nous supposerons que les interactions entre seconds voisins sont les mêmes qu'il s'agisse de deux anions ou de deux cations, ce qui donne

$$b_X = b_M = b.$$

Il reste alors seulement cinq paramètres α, β, b, γ et e^*.

Les quatre premiers sont déterminés à l'aide des équations obtenues à partir de l'expression des parties tensorielles des constantes élastiques et du carré de la pulsation d'absorption infrarouge. La solution de ces équations conduit aux résultats

$$\alpha = \frac{1}{4}\ \{ dc_{t11} - 2dc_{t44} + \mu\omega_{0t}^2 \},$$

$$\beta = \frac{1}{4}\ \{ dc_{t44} - dc_{t12} \},$$

$$b = \frac{1}{8}\ \{ dc_{t11} + dc_{t44} - dc_{t12} - \mu\omega_{0T}^2 \},$$

$$\gamma = \frac{1}{16} \{ 2dc_{t12} - dc_{t11} + \mu\omega_{0t}^2 \},$$

où μ est la masse réduite des deux ions.

Les parties tensorielles sont obtenues en retranchant les parties coulombiennes des valeurs expérimentales. Les parties coulombiennes sont données par les formules

$$c_{c11} = -20,48\frac{e^{*2}}{d^4} \quad (^3),$$

$$c_{c12} = 10,24\frac{e^{*2}}{d^4},$$

$$c_{c44} = 5,568\frac{e^{*2}}{d^4},$$

$$\omega_{0c}^{2l} = -\frac{4\pi}{3}\frac{e^{*2}}{v}\frac{1}{\mu} \quad (^4),$$

où v est le volume de la maille élémentaire. La charge effective est donnée en fonction du rapport ρ par l'expression

$$e^* = \nu_0\sqrt{\pi v \mu(\rho^2 - 1)} \quad (^4),$$

ν_0 est la fréquence d'absorption infrarouge.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) J. LAVAL, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 1 et 449.

(2) D. CRIBIER, *Ann. Phys.*, 13, (4), 1959, p. 333.

(3) E. W. KELLERMANN, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 238, 1940, p. 513.

(4) N. BOCCARA, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1485.

(*Laboratoire de Physique théorique du Collège de France.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les volumes critiques et les dimensions moléculaires.* Note (*) de M. **Jean-François Joliet**, présentée par M. Georges Champetier.

Le modèle de cage le plus simple, pour une molécule à l'état fluide, est un cube de côté $a = (V/N)^{1/3}$ (V, volume molaire; N, nombre d'Avogadro).

Si l'on substitue à ce cube, un prisme droit à base carrée, dont les dimensions x et y sont la plus grande et la plus petite dimension de la molécule, le volume de cette cage est $\varphi_1 = x^2 y$ ou $\varphi_2 = y^2 x$ et le volume molaire correspondant : $V = \varphi N$.

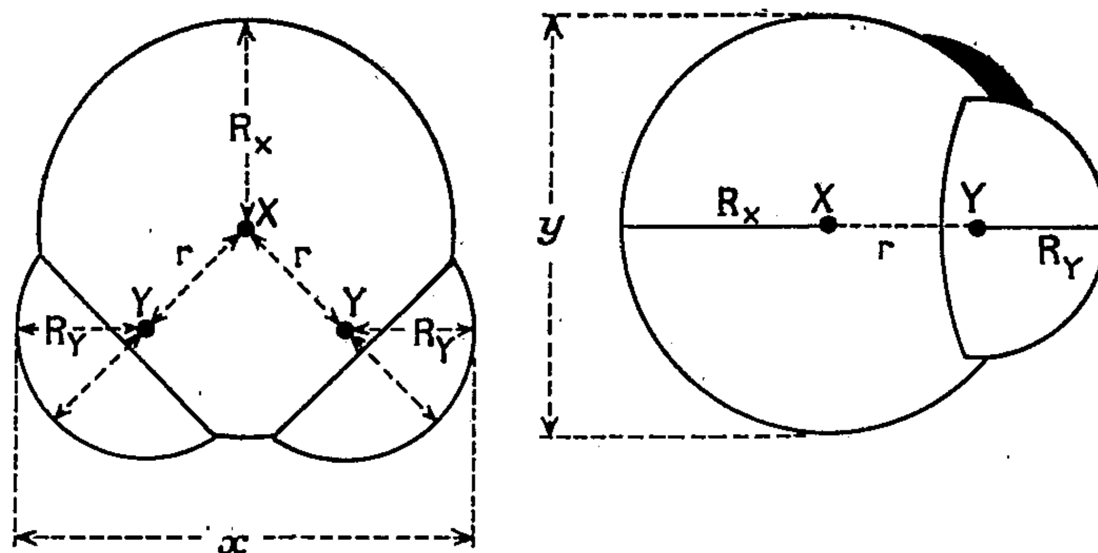
S'il s'agit de molécules simples mono, bi, triatomiques ou de molécules linéaires des séries homologues, le volume critique V_c est donné par la relation

$$V_c = n\varphi N,$$

où n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs 2, 2^2.

Nous appellerons φ la cage élémentaire et $\Phi = n\,\varphi$ la maille ou cage critique.

Les distances internucléaires sont représentées par r, les rayons de Van der Waals d'un atome X par R_X.



Nous avons choisi pour rayons de Van der Waals les valeurs adoptées par Pauling :

$$R_N = 1{,}50\ \text{Å}, \quad R_O = 1{,}40\ \text{Å}, \quad R_C = 1{,}54\ \text{Å}, \quad R_H = 1{,}26\ \text{Å}, \quad \ldots$$

Le tableau suivant montre que l'application de la règle précédente conduit à des résultats exacts à moins de 1/100e près.

L'étude des composés des séries homologues sur lesquelles nous aurons l'occasion de revenir conduit à des résultats aussi satisfaisants si l'on considère chaque maillon de la chaîne comme une molécule indépendante.

TABLEAU I.

Corps	Schémas moléculaires	r_{XY}	R_X	x	y	n	V_c calculé cm³	V_c exp cm³
		en Å						
SO_2	Y X Y ; X	1,43	R_S 1,85 ; R_O 1,40	5,28	3,70	2	124,2	123 à 124,7
NO_2	O N O ; N	1,18	R_N 1,50 ; R_O 1,40	5,02	3	2	90,7	90,7
H_2O	H O H ; O	0,97	R_H 1,28 ; R_O 1,40	4,06	2,8	2	55,4	55,5
N_2O	N N O ; N	N-N-O 2,31		5,21	3	2	98	97,8
NO	N O ; N	1,14		4,04	3	2	58,9	58
CO_2	O C O ; C	1,15	R_C 1,54	5,10	3,08	2	96,3	95,6
CS_2	S C S ; S	1,54		6,78	3,70	2	204,8	204,8
CO	C ; C O	1,13		3,08	4,07	4	92.8	90
O_2	O ; O O	1,20		2,8	4	4	75.5	74,5
N_2	N ; N N	1,09		3	4,09	4	88,8	88,5 à 90
H_2	H ; H H	0,74	R_H=1,26	2,52	3,26	4	64,5	65

Enfin, si l'on applique cette règle au calcul du diamètre des atomes des gaz rares en prenant $n = 4$ pour He et $n = 2$ pour Ne, A, Kr et Xe, on trouve des valeurs très voisines de celles de Goldsmith et de celles que donne le calcul des distances minimales. (Ici $x = y$ et $n\rho = nx^3$; $V = nx^3N$.)

TABLEAU II.

Corps.	Volume critique (cm³).	n.	x (Å). Goldsmith.	Dist. min.	Calculé.
He	57,7-61,5	4	2,90	2,95	2,90-2,95
Ne	41,7-44,3	2	3,05	3,20	3,25
A	75,1	2	3,84	3,83	3,96
Kr	107-108	2	4,42	-	4,46
Xe	117,7	2	4,60	-	4,61

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(Laboratoire de Physique, Collège scientifique de Limoges.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comportement d'une résine échangeuse d'anions vis-à-vis de divers acides.* Note (*) de Mlle **Françoise Lesquibe**, présentée par M. Georges Champetier.

Tracé des courbes exprimant les rétentions de divers acides par une résine (duolite A 40), en fonction des concentrations de leurs solutions. Application à l'étude des déplacements d'équilibre faisant intervenir un seul ou deux acides.

On définit habituellement la capacité de rétention d'une résine comme étant la rétention limite (exprimée en valences-grammes d'acide par litre de résine) obtenue en lavant longuement à l'eau distillée une résine préalablement saturée par une solution acide. Cette rétention limite est la même pour tous les acides.

En réalité, nous avons vérifié qu'il existait une capacité distincte de rétention pour chaque acide et chaque concentration de sa solution, capacité obtenue par saturation de la résine à l'aide de cette solution. Toutes ces rétentions sont supérieures ou au moins égales à la rétention limite. La saturation est caractérisée par une identité entre les éluats d'entrée et les éluats de sortie (mêmes concentrations et mêmes pH) : c'est un état d'équilibre. Chaque acide possède donc une courbe particulière de rétention en fonction des concentrations et l'on vérifie que ces courbes, qui ressemblent à des demi-paraboles, ont même sommet S situé sur l'axe des ordonnées et même axe horizontal d'ordonnée égale à la rétention limite.

Par cette méthode des saturations, longue mais précise, nous avons tracé point par point (*fig.* 1) les courbes de rétention d'un certain nombre d'acides témoin : nitrique, sulfurique, oxalique et tartrique. Pour les acides lactique et gluconique dont les courbes coïncident approximativement avec celle de l'acide nitrique, un seul point a été ainsi déterminé; les autres l'ont été par la méthode des équivalences décrite plus loin.

Si l'on prend les acides dans l'ordre des constantes d'ionisation K décroissantes, on constate que les courbes de rétention, d'abord très aplaties sur l'axe (acide nitrique), s'en écartent vers le haut, passent par un maximum (au voisinage de $K = 10^{-2}$) pour redescendre et venir sensiblement coïncider asymptotiquement, pour $K < 10^{-3,5}$, avec la courbe de rétention de l'acide nitrique.

On a utilisé dans les essais, effectués à 20°, 100 cm³ de duolite A 40 contenus dans un tube de diamètre 2,6 cm et de hauteur 20 cm. Sa rétention limite est d'environ 1,1 valences-grammes d'acide par litre. La solution aqueuse effluente a été fractionnée en volumes de 100 cm³, baptisés « éluats ». La vitesse d'écoulement a été réglée à raison d'un éluat par 30 mn. Les mesures de rétentions ont été précises et fidèles pour des concentrations comprises entre N/100 et N/2. En dessous de N/100 les erreurs relatives deviennent importantes. Au-dessus de N/2 les rétentions sont moins stables.

Voyons tout d'abord comment s'effectue *le changement d'équilibre dans le cas d'un seul acide* (A) dont la courbe de rétention est supposée connue.

Soit un premier équilibre de saturation caractérisé par le point A (a, r_a), de concentration a et de rétention r_a, a et r_a étant exprimées en valences-grammes d'acide par litre. Déplaçons (A) par une solution de concen-

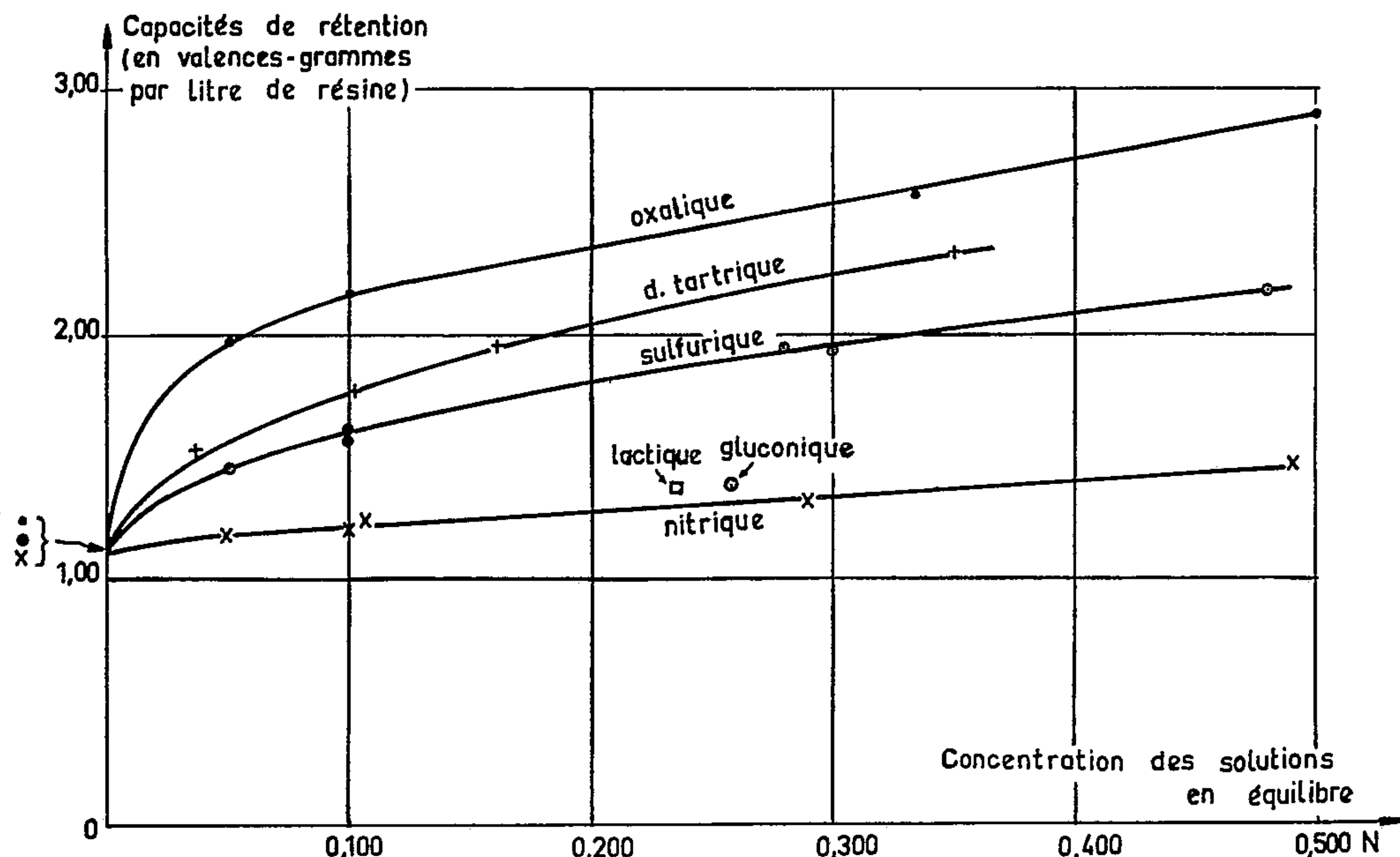


Fig. 1.

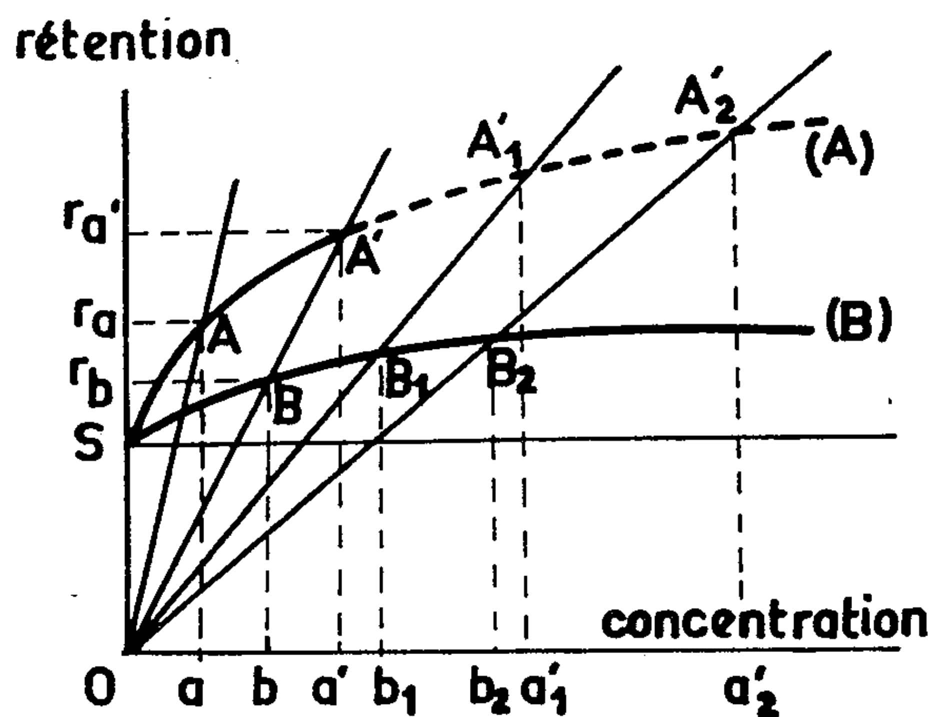


Fig. 2.

tration $a' \neq a$. (*fig.* 2). Les éluats sortent à des concentrations progressivement variables, depuis a jusqu'à a'. Un nouvel équilibre est alors atteint, caractérisé par le point A' (a', $r_{a'}$). Pendant le changement d'équilibre la résine retient (ou élimine) au passage de chaque éluat la quantité d'acide correspondant à la différence des concentrations d'entrée et de sortie et cela, jusqu'à ce que la différence de rétention soit comblée. On vérifie expérimentalement que les éluats du changement d'équilibre ont retenu

ou abandonné au total le même nombre de valences-grammes acides que n éluats passant de la concentration initiale à la concentration finale, n étant égal à $(r_{a'} - r_a)/(a' - a)$.

Comment s'effectue *le passage d'un équilibre initial de saturation par un acide* (A), *caractérisé par le point* A (a, r_a), *à un équilibre final de saturation par un acide* (B), *caractérisé par le point* B (b, r_b)?

Supposons connues les courbes de rétention des acides (A) et (B); (B) étant plus fort que (A) (*fig.* 2). Dans tous les cas envisagés, on constate les faits suivants : l'acide le plus fort (B) chasse l'acide le plus faible (A); les éluats d'acide (A) sortent d'abord à la concentration a, puis atteignent rapidement une concentration a' définissant un état d'équilibre intermédiaire caractérisé par *le point* A' $(a', r_{a'})$ *qui se trouve sur le prolongement de la droite* OB; ici encore, $n = (r_{a'} - r_a)/(a' - a)$. Tout se passe comme si l'on avait introduit dans la résine une solution d'acide (A) de concentration a'. On est ramené ainsi au problème du changement d'équilibre dans le cas d'un seul acide (A). Les caractéristiques de l'équilibre intermédiaire A' ne dépendent en rien de celles de l'équilibre initial A, mais seulement de celles de l'équilibre final B. Le rapport $a'/b = r_{a'}/r_b$ est *le rapport d'équivalence* entre les saturations caractérisées par les points A' et B situés sur la droite OBA' dite d'équivalence.

On voit ainsi qu'*on peut construire géométriquement la courbe de rétention d'un acide déplacé lorsqu'on connaît la courbe de rétention de l'acide qui le déplace* (*Méthode des équivalences*).

Il suffit, en effet, de déplacer l'acide (A), préalablement introduit dans la résine, par l'acide (B) à des concentrations variables b_1, b_2, b_3, ..., de noter les concentrations des équilibres intermédiaires a'_1, a'_2, a'_3, ... des éluats de sortie de l'acide (A) et de construire géométriquement les points d'intersection A'_1, A'_2, A'_3, ..., des droites radiales OB_1, OB_2, OB_3, ... avec les parallèles à l'axe des ordonnées d'abscisses a'_1, a'_2, a'_3 (*fig.* 2). En joignant les différents points A'_1, A'_2, A'_3, ... on obtient la courbe de rétention de l'acide (A).

Un cas particulièrement intéressant se présente lorsque la résine n'a pas été préalablement saturée par l'acide (A) fixé : quand la saturation est atteinte par addition d'acide (B), (A) est récupéré immédiatement à la concentration a'.

Les faits observés mettent donc en relief la possibilité de pousser un acide hors de la résine à une concentration a', préalablement fixée, indépendante de la concentration a de la solution initiale, a' pouvant être supérieur à a, et cela par le seul choix de la concentration de l'acide pousseur.

Il convient de souligner l'analogie entre cette méthode et la technique d'analyse chromatographique par déplacement, mise au point par Tiselius.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., à Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CRYOMÉTRIE. — *Étude cryométrique, en milieu salin fondu à haute température, de substances hydroxylées.* Note (*) de MM. **Lucien Déniélou, Georges Petit** et **Ali Seyyedi**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'étude cryométrique des hydroxydes alcalins et alcalino-terreux dans le fluorure de sodium pur fondu, montre que l'ion $(OH)^-$ est stable, non clivé à 1273° K, lorsqu'il est en présence d'ions de métaux très positifs.

Le but de ce travail fut d'étudier à l'aide de la cryométrie à haute température les solutions d'ions hydroxyles $(OH)^-$ dont la stabilité thermique est bien connue puisque la soude et la potasse, générateurs de ces ions ne se déshydratent pas par chauffage à haute température.

OHNa : É 1 390° C; OHK : É 1 320° C.

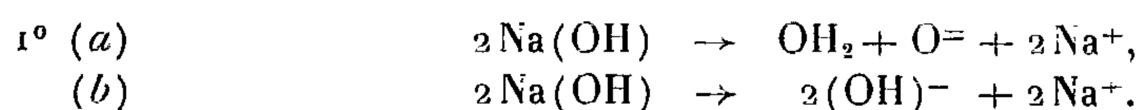
La présence d'ions hydroxyles dans un sel fondu pouvait être considérée valablement comme sous-entendant la présence potentielle de l'eau, dont la formation aurait été réalisée par l'union de ces ions entre eux.

Nous avons donc procédé à l'étude cryométrique de solutions d'hydroxydes de sodium et de potassium dans le fluorure de sodium (F 998° C).

L'introduction de ces substances dans le sel fondu ne produit aucun dégagement gazeux. La dissolution est immédiate et calme.

La courbe cryométrique dans le diagramme de Raoult est pratiquement une horizontale. L'extrapolation donne une dépression thermique molaire limite correspondant à une particule pour la soude et à deux pour la potasse.

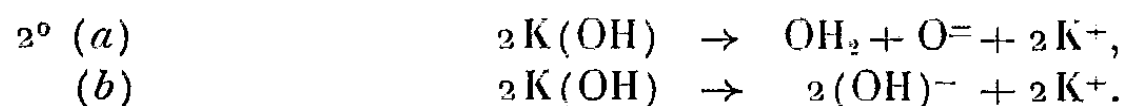
Ces résultats ne peuvent être interprétés directement, car nous pouvons admettre deux mécanismes possibles :



1° (*a*) $2\,Na(OH) \rightarrow OH_2 + O^{=} + 2\,Na^+$,

(*b*) $2\,Na(OH) \rightarrow 2\,(OH)^- + 2\,Na^+$.

(Soit deux particules étrangères au solvant dans ces deux cas.)



2° (*a*) $2\,K(OH) \rightarrow OH_2 + O^{=} + 2\,K^+$,

(*b*) $2\,K(OH) \rightarrow 2\,(OH)^- + 2\,K^+$.

(Soit quatre particules étrangères au solvant dans ces deux cas.)

Dans le premier cas [réactions (*a*)] l'eau serait soluble à l'état de molécules entières, dans le second cas [réactions (*b*)], seuls seraient stables les ions $(OH)^-$.

Pour discriminer ces deux mécanismes possibles (*a*) et (*b*) il nous fallait produire de l'eau en quantité connue, extemporanément au sein du sel fondu.

Nous avons alors pensé que si les ions $(OH)^-$ éventuels ne se réunissaient pas par suite de leur charge, il n'en serait pas de même si nous ajoutions un ion métallique avide d'ion oxygène pour donner en milieu sel fondu un

hydroxyde instable dans ces conditions de milieu; parce qu'immédiatement déshydratable par départ d'eau entre deux hydroxyles *neutres*.

L'ion métallique devant ainsi jouer le rôle de « catalyseur de décharge ionique ».

L'ion titane fut choisi parce qu'il remplit ces conditions : on sait en effet que TiO_2 n'est pas coupé ni dans FNa à 998° C [1], ni dans la cryolithe [2] à la même température.

L'addition d'ion titane étant pratiquement réalisée par l'apport de fluotitanate alcalin au milieu. Ce sel donnant des ions titane à cette température [4].

Une introduction très rapide, et profonde, de ce fluotitanate dans une solution d'hydroxyde de sodium dans FNa *fondu, produit une vive effervescence révélant le départ d'une substance volatile non soluble dans le bain.*

L'addition du mélange de quatre molécules de soude et d'un ion Ti^{++++} produit dans FNa pur une dépression thermique molaire limite correspondant à une particule après qu'on eut noté cette vive effervescence.

Parmi toutes les possibilités nous avions théoriquement à envisager :

a. union des ions hydroxyles et des ions métalliques, pour donner un hydroxyde non coupé;

b. union des hydroxyles de cet hydroxyde avec formation d'eau soluble ionisée ou non ionisée;

c. union avec formation d'un oxyde non coupé, et d'eau suivie de son élimination immédiate.

Seule la dernière éventualité rend compte du résultat cryométrique et du départ d'une substance volatile.

Cela signifie donc que l'eau naissante s'élimine totalement du milieu. Nous devons donc rejeter les réactions (*a*) de 1° et de 2° et ne retenir que les réactions (*b*).

Ainsi nous détections un *ion* « hydroxyle stable », *non coupé* en milieu igné électrolyte fort à 1 000° C.

Ces « ions » hydroxyles s'ignorent et ne donnent naissance à de l'eau qu'après leur décharge.

Il est à noter la non-coupure de l'ion $(OH)^-$ qui révèle le caractère covalent de la liaison OH intraionique.

Étude d'autres hydroxydes métalliques. — Les hydroxydes de métaux possédant une grande affinité pour l'oxygène avec formation de liaisons covalentes du type Ti—O sont instables. Nous avons pensé qu'il n'en serait peut-être pas de même pour les métaux plus positifs que sont les alcalino-terreux.

L'addition des ions hydroxyles sous forme de OHNa d'une part et des ions Ca^{++} (ou Ba^{++}) sous forme de fluorure, d'autre part, révèlent que ceux-ci s'« ignorent ». En d'autres termes, les molécules de $Ca(OH)_2$ et $Ba(OH)_2$ donnent trois particules dans une solution stable.

Il existe ainsi en solution de FNa *les éléments ioniques constitutifs d'une molécule* Ca $(OH)_2$ *ou* Ba $(OH)_2$, *qui en fait n'existe pas, étant uniquement à l'état potentiel en quelque sorte dans le bain. Cette molécule une fois formée, notons-le, se déshydrate à l'état pur à plus basse température* ([3]).

Ce fait est encore plus net lorsque nous constatons que l'introduction brutale de l'hydroxyde de baryum dans FNa donne trois particules. Nous noterons que cette substance chauffée à l'état pur se déshydrate à 650° C, alors qu'ici elle donne des solutions stables.

S'il y avait formation d'eau, celle-ci en s'éliminant du bain laisserait OBa qui donne deux particules ([1]).

L'existence de trois particules est donc une preuve de la non-déshydratation de l'hydroxyde en milieu FNa *fondu et de l'existence des ions hydroxyles.*

Nous avons donc là encore un exemple de stabilisation par ionisation, de l'évanouissement des propriétés moléculaires à l'état dissous en milieu igné électrolyte fort.

Nous pouvons donc penser en conclusion que les éléments formateurs d'eau peuvent exister dans les sels fondus lorsqu'ils sont à l'état d'*ions* hydroxyles.

A plus basse température la formation d'eau peut se concevoir par rétrogradation de dissociation d'un hydroxyde métallique (totalement clivé et ionisé à plus haute température) et départ d'eau par formation de radicaux hydroxylés neutres qui se forment dans une molécule transitoire.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

([1]) G. PETIT et ALI SEYYEDI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 505.

([2]) M. ROLIN, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1951.

([3]) PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris.

([4]) G. PETIT et CHR. BOURLANGE, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 457.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Faculté des Sciences, Paris.*)

MÉTALLURGIE. — *Étude aux rayons X et au microscope électronique de la précipitation dans un alliage* Al-Zn *à* 40 % *de zinc.* Note de MM. **René Graf** et **Bernard Genty**, présentée par M. Maurice Roy.

Après avoir étudié l'alliage Al-Zn à 10 % (AZ 10) (1), il était intéressant d'examiner un alliage situé dans la région de la lacune de miscibilité à l'état solide du système binaire Al-Zn. Une première série d'essais a été effectuée sur un alliage Al-Zn à 40 % (AZ 40). D'après le diagramme d'équilibre (2), cet alliage comporte deux solutions solides cubiques à faces centrées α_1 et α_2 entre 275 et 325°. Au-dessous de 275°, il présente la même décomposition que l'alliage AZ 10, en une solution solide α cubique à faces centrées riche en aluminium et une solution solide β hexagonale compacte riche en zinc. Dans tous nos essais, l'alliage est trempé à l'eau après un traitement de mise en solution de 2 h à 400°.

Par vieillissement à la température ordinaire, l'alliage atteint en quelques minutes la dureté de 135 kg/mm², qui varie peu ensuite, mais décroît

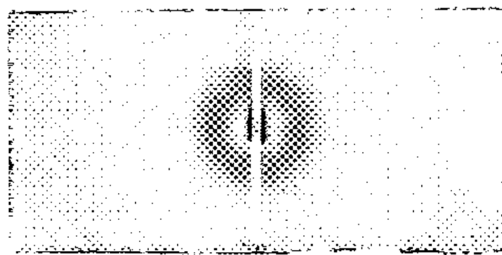


Fig. 1.

cependant après 120 h. Les diagrammes de diffusion centrale montrent un anneau, nettement plus grand que celui de l'alliage AZ 10 (*fig.* 1) : son diamètre moyen correspond à 40 Å, ce qui donne un ordre de grandeur de la dimension des zones de pré-précipitation. En admettant le modèle de Walker et Guinier (3), elles se composent d'amas sphériques riches en zinc entourés d'une auréole de matrice appauvrie. La pente externe de l'anneau donne pour rayon des noyaux riches en zinc, 15 Å. Les diagrammes DS montrent, en plus des raies de la solution solide α, des raies floues situées derrière les précédentes et dont la plus intense correspond à la raie (200) (*fig.* 2 *a*). On peut supposer que les distorsions dans les zones de pré-précipitation font que l'anneau de diffusion est incomplet autour des nœuds du réseau réciproque autres que l'origine (1), ce qui permet d'expliquer la présence d'une seule raie floue au voisinage des raies de la matrice. Le diamètre de l'anneau de diffusion centrale diminue lorsque la durée de vieillissement augmente, mais surtout après 120 h, en même temps qu'apparaît une diffusion très intense au voisinage immédiat du faisceau direct, avec des traînées radiales. Les diagrammes DS montrent dès 24 h des raies faibles de zinc, qui deviennent très intenses vers 600 h. Ainsi, à la tempéra-

ture ordinaire, on a une pré-précipitation en zones sphériques analogues à celles de l'alliage AZ 10, suivie d'une précipitation de zinc.

Aux températures de revenu supérieures à 100°, les rayons X mettent en évidence un autre mode de pré-précipitation de l'alliage AZ 40. On obtient alors sur les diagrammes DS les raies de la solution solide α bordées de raies satellites. Ces dernières sont dissymétriques en position et en inten-

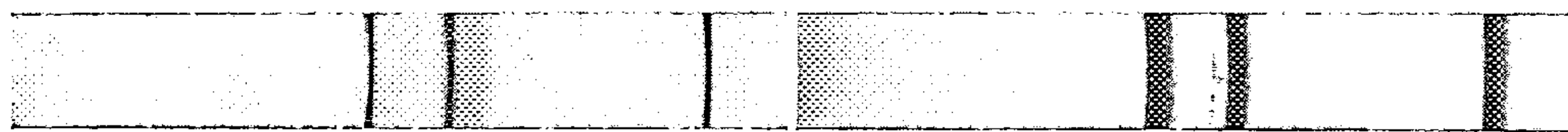


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.



Fig. 2 *c*. Fig. 2 *d*.

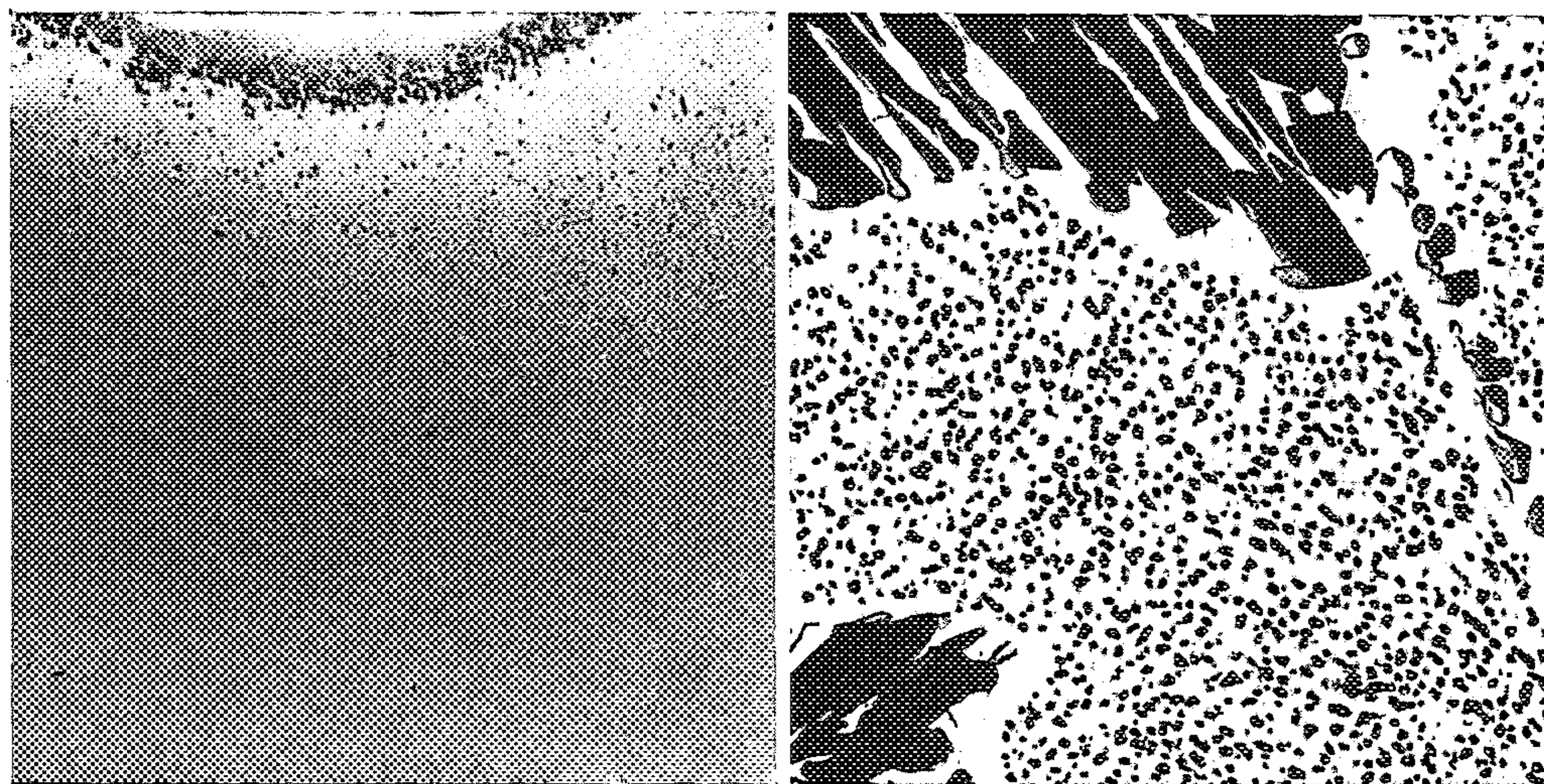


Fig. 3 *a*. (× 44 000). Fig. 3 *b*. (× 2 200).

sité, elles sont particulièrement bien visibles pour de courts temps de revenu entre 150 et 200° (*fig.* 2 *b*). De telles diffusions anormales sont dues à de minces plaquettes de solution solide enrichie en zinc, cohérentes avec la matrice et bordées de deux lamelles appauvries. Dans chaque zone de ce type la densité électronique et le paramètre varient, conformément au modèle proposé par Guinier ([5]) et par Manenc ([6]). La figure 3 *a* est une micrographie électronique obtenue par examen direct, après amincissement ionique, d'un échantillon revenu 5 mn à 175° : les zones de pré-précipitation apparaissent comme de petites plaquettes parallèles aux plans (100) de la matrice. Pour des durées de revenu plus longues, les raies satellites

se rapprochent des raies de la matrice, ce qui traduit une augmentation de la taille des zones; puis il ne subsiste plus que la raie située vers les grands angles. Cette raie devient ensuite plus fine et correspond à une rupture de cohérence entre les plaquettes et la matrice, conduisant à la formation de véritables précipités d'une seconde solution solide α'_2 diffractant indépendamment. Entre 150 et 200° cette seconde solution solide disparaît rapidement, tandis que la précipitation de la phase d'équilibre β se développe (*fig.* 2 *c*). Lorsque la température de revenu dépasse 200° la seconde solution solide devient moins fugitive et à 250° par exemple on observe la coexistence de deux solutions solides α'_1 et α'_2 pour des durées atteignant 120 h (*fig.* 2 *d*). La précipitation de la phase β est alors limitée. La figure 3 *b* est une micrographie électronique obtenue sur réplique d'alumine après un revenu de 5 h à 250° : on observe à l'intérieur des grains les précipités de la phase α'_2, qui se forment probablement à partir des zones précédentes; des lamelles de phase β apparaissent en outre aux joints de grains et se développent aux dépens de la phase α'_2.

Ainsi, aux températures supérieures à 100°, l'alliage AZ 40 présente un mode de décomposition comparable à celui des alliages à base de nickel étudiés par Manenc ([7]), et qui n'avait pas encore été observé dans les alliages légers.

Ce nouvel exemple conduit à une extension des conditions d'existence de ces phénomènes, qui se produisent souvent à l'intérieur des lacunes de miscibilité. Aux températures considérées, on se trouve ici au-dessous de la lacune de miscibilité, et la mesure du paramètre des phases α'_1 et α'_2 montre qu'à 250° leurs points figuratifs sont sensiblement placés sur le prolongement de la courbe limitant la lacune.

L'apparition d'une phase intermédiaire métastable a été signalée récemment dans le cas d'un alliage Al-Zn à 25 % ([8]). Le présent travail confirme l'existence d'une telle phase, mais surtout établit sa relation avec un mode particulier de pré-précipitation.

([1]) R. GRAF, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1544; 249, 1959, p. 1110.
([2]) L. F. MONDOLFO, *Metallography of Al-alloys*, Wiley, New-York, 1943, p. 51.
([3]) C. B. WALKER et A. GUINIER, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 568.
([4]) N. N. BUINOV et L. I. PODREZOV, *Fizika Metallov*, 1, 1955, p. 349.
([5]) A. GUINIER, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 510.
([6]) J. MANENC, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1814.
([7]) J. MANENC, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 124.
([8]) R. D. GARWOOD, A. L. DAVIES et G. L. RICHARDS, *J. Inst. Metals*, 88, 1960, p. 375.

(*Laboratoires de l'O.N.E.R.A., Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Phénomènes de conductivité en courant continu présentés par les polyamides synthétiques.* Note (*) de MM. **René Buvet** et **Liang Tsé Yu**, présentée par M. Georges Champetier.

Les caractères phénoménologiques de la conduction électrique dans les polyamides synthétiques à faible taux d'hydratation sont analysés en ce qui concerne l'effet sur la mesure : de la tension, du temps et de la température. Des hypothèses de travail sont émises quant à la cause des courants observés de régime transitoire et de régime stationnaire.

Quelques travaux expérimentaux ont récemment permis de constater l'existence d'une conductivité des polyamides synthétiques ([1]) ainsi que des protéines naturelles hydratées ([2]) et ([3])-([4]). Nous reportons ci-dessous des déterminations systématiques de conductivité effectuées sur des polyamides 6/6 et 6/10 à taux d'humidité variables, mais faibles.

L'analyse des caractères généraux de cette conductivité doit permettre d'examiner dans quelle mesure il est possible de la rattacher, soit à une conductivité de caractère ionique, soit à la semi-conductivité des substances organiques principalement aromatiques qui fait actuellement l'objet de nombreuses recherches ([5]).

La méthode expérimentale utilisée est basée sur la mesure, à tension maintenue constante, du courant traversant une plaque mince du matériau utilisé, enserré entre deux électrodes de mercure munies d'un anneau de garde destiné à éliminer les courants superficiels. Les éprouvettes dont la surface active est 10 cm^2 et l'épaisseur maximale 0,1 cm sont constituées par des échantillons de polyamides industriels 6/6 et 6/10 de qualité exempte d'additif (Rhodiaceta AP et DP) préalablement déshydratés ou de taux d'humidité faible. La mesure du courant est effectuée à l'aide d'un potentiomètre Tacussel TS 4 à haute impédance d'entrée (10^{12} Ω), par détermination de la tension de chute provoquée aux bornes d'une résistance connue, réglable par décades entre 10^3 et 10^9 Ω.

En accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs sur des matériaux différents ([6]), ([7]), on constate pour tous les échantillons que l'intensité du courant peut varier dans le temps; l'allure générale des variations observées à partir de l'instant d'application de la tension est donnée par la famille des courbes du graphique 1 tracées pour une même éprouvette à différentes températures.

Pour les températures les plus basses que nous permet d'atteindre la sensibilité de notre méthode de mesure, un régime transitoire, dont l'amplitude relative et la durée croissent lorsque la température diminue, se superpose au régime stationnaire. La loi de variation du courant transitoire, dans l'intervalle de temps exploré, peut se mettre sous la forme : $I - I_\infty = At^{-n}$, où I_∞ représente l'intensité stationnaire; A est

fonction de la température, alors que n en reste indépendant et vaut approximativement 0,8. Nous retrouvons donc ici la loi empirique de von Schweilder ([6]) qui ne saurait être physiquement valable que dans un intervalle de temps limité, et implique une description du phénomène à l'aide d'une distribution de temps de relaxation. Lorsque la tension se trouve modifiée, à température constante entre 0 et 400 V, la courbe $\log(I_{\text{transitoire}})$/temps ne subit d'autre modification qu'une translation

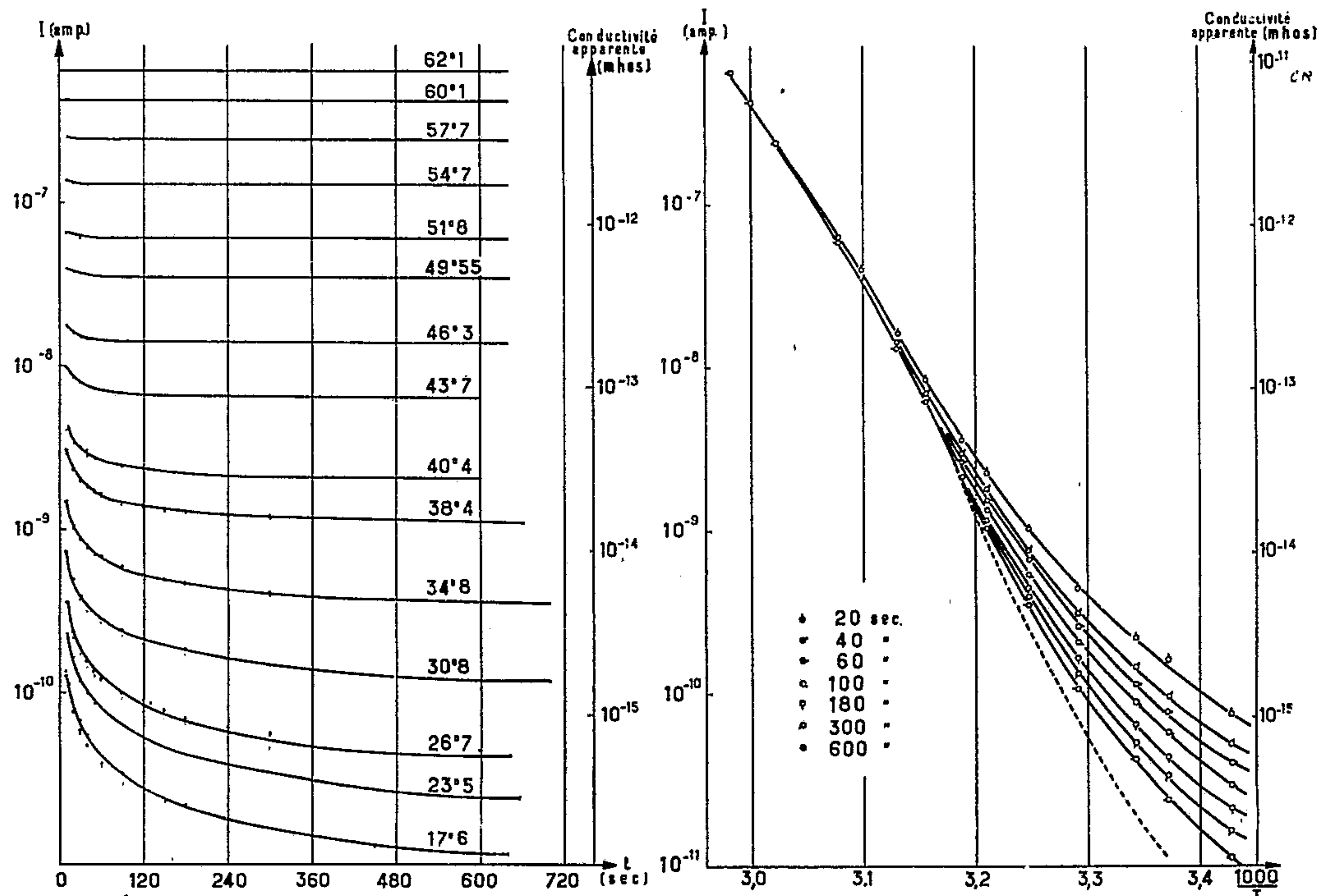


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Famille des courbes intensité-temps d'une éprouvette de polyhexaméthylène adipamide (diamètre : 50 mm, épaisseur : 1 mm) de taux d'hydratation voisin de zéro.

Fig. 2. — Traduction en courbes intensité-température des courbes précédentes et variation d'intensité en régime linéaire de chauffe.

verticale d'amplitude égale au logarithme des rapports des tensions. Cette linéarité a été observée pour I_{∞}, lorsque la valeur du courant le permettait, jusque dans le domaine des tensions faibles de l'ordre de grandeur de 100 mV.

La comparaison des allures des phénomènes transitoires pour différents échantillons de nature ou de taux d'hydratation différents, montre que ceux-ci peuvent être décrits par un seul réseau de courbes analogue à celui présenté par la figure 1, le paramétrage en température variant seul d'une éprouvette à l'autre. Le régime transitoire apparaît donc identique à conductivité stationnaire égale; et correspondrait comme l'atteste égale-

ment l'allure du courant de décharge, à l'accumulation d'électricité sous forme capacitive : hypothèse confirmée par la similitude entre les échelles de temps pour lesquelles apparaissent les régimes transitoires et l'ordre de grandeur des produits correspondants $K\rho$ de la constante diélectrique par la résistivité stationnaire du matériau.

L'influence de la température sur la conductivité est apparente sur les courbes de la figure 2 qui donnent, en fonction de la température, la valeur du courant mesuré au bout de temps fixés. Sur le même graphique se trouve représentée en pointillé, la valeur du courant mesuré au cours d'un programme de croissance linéaire lente (15° C/h) de la température, sous tension constante; on constate que la variation de la conductivité stationnaire en fonction de la température n'est qu'approximativement du type

$$\sigma = \sigma_0 \exp - \frac{E_a}{kT}.$$

La concavité tournée vers le bas de la courbe donnant log (σ) en fonction de 1/T laisse apparaître une variation de E_a entre 2,8 et 2 eV dans l'intervalle de température exploré. Les phénomènes décrits conservent la même allure pour les polyamides 6/6 et 6/10 de taux d'hydratation différents jusqu'à 0,5 % en poids. L'étude quantitative de l'influence du taux d'hydratation est en cours.

L'ensemble de ces résultats, et plus particulièrement la linéarité observée du phénomène aux très basses tensions ainsi que la variation exponentielle de la conductivité stationnaire en fonction de 1/T, nous conduit à adopter, comme hypothèse de travail, un mécanisme de semi-conductivité électronique analogue à celui déjà signalé pour des substances organiques à doubles liaisons conjuguées. Cette conductivité serait due au transfert d'électrons de groupe CO-NH à groupe CO-NH à la faveur de l'existence d'interactions hydrogène ([8]), la concentration de porteur étant définie par la fixation de molécules d'eau au niveau de certains d'entre eux.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) LAMBLING, *Thèse Ing.-Docteur*, Paris, 1958.
(2) P. DOUZOU et J.-M. THUILLIER, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 97.
(3) P. WOLKENSTEIN, *J. Chim. Phys.*, 64, 1957, p. 191.
(4) ELEY, PARFITT, M. J. PERRY et D. H. TAYSUM, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 79.
(5) C. G. B. GARRETT, *Semi-conductors*, N. B. Hannay, 1959; Reinhold Publishing Corporation, New-York.
(6) VON SCHWEILDER, *Ann. Phys.*, 24, 1904, p. 711.
(7) R. J. MUNIK, *J. App. Phys.*, 27, 1956, p. 114.
(8) A. SZENT-GYORGY, *Bioenergetics*, Academic Press, New-York, 1957.

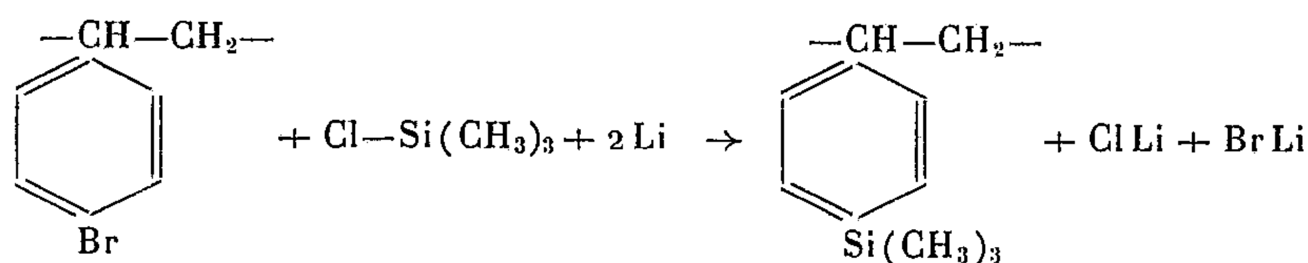
(*Laboratoire de Chimie générale,*
École supérieure de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation de polytriméthylsilylstyrène.* Note de MM. **Bertrand Houel** et **Mihailo S. Jačović**, présentée par M. Georges Champetier.

La substitution par le groupe triméthylsilyle en position para sur le polystyrène a été réalisée par deux méthodes différentes : action du monochlorotriméthylsilane sur le polyparabromostyrène en présence de lithium; action du monochlorotriméthylsilane sur le polyparastyryllithium. La deuxième méthode a donné un polymère totalement substitué.

Au cours du présent travail, nous avons cherché à obtenir ce polymère à partir de dérivés du polystyrène parasubstitué.

1. *Action du monochlorotriméthylsilane sur le polyparabromostyrène en présence de lithium.* — Le schéma de la réaction aboutissant à la substitution du brome par le groupe triméthylsilyle dans les noyaux du polyparabromostyrène est le suivant :



Cette action du monochlorotriméthylsilane est à rapprocher de celle du bromobutane effectuée dans des conditions analogues (¹).

La préparation est effectuée dans un ballon tricol de 500 ml muni d'un réfrigérant ascendant, d'un agitateur et de dispositifs permettant l'introduction de tous les réactifs à l'abri de l'air.

Les quantités suivantes de réactifs ont été mises en présence : 3,5 g de polyparabromostyrène en solution dans 200 ml de tétrahydrofuranne, un gros excès de monochlorotriméthylsilane et de lithium (respectivement 20 ml et 2 g) dans l'appareil préalablement balayé par de l'azote sec, atmosphère employée pour cette préparation.

Aucune réaction ne se manifeste à froid, mais par chauffage au reflux, il apparaît au bout de 30 mn un précipité jaunâtre d'aspect cristallin, le lithium est profondément attaqué et la solution se colore en brun.

Après 3 h d'agitation au reflux, le mélange est abandonné à la température ordinaire pendant une nuit en maintenant l'agitation.

La solution est alors filtrée, diluée au benzène et lavée à l'eau, la première eau de lavage étant fortement basique. Les solvants sont chassés sous vide; le résidu est visiblement un mélange de deux solides, l'un cristallin et l'autre amorphe.

La substance cristalline est isolée par distillation sous vide, puis recristallisée dans l'alcool sous forme de cristaux incolores, F 99-100°, solubles dans le benzène, l'hexane, le chloroforme, l'éther, le tétrahydrofuranne et l'alcool. La structure de cette substance (contenant du silicium) n'a pu

être élucidée avec suffisamment de précision. Le polymère, constituant la partie amorphe du mélange précédent, est mis en solution acétonique, d'où, après filtration, il est reprécipité par un excès d'alcool.

C'est un solide blanc, dur et cassant, soluble dans le benzène, l'acétone, l'éther, le tétrahydrofuranne et le chloroforme.

Composition élémentaire :

Substance.	C %.	H %.	Si %.
Polystyrène théorique	92,25	7,75	0
Polytriméthylsilylstyrène :			
théorique	74,78	9,20	16,02
trouvé	80,59	8,79	10,62 (*)
Copolymère calculé contenant 66,3 % en poids de triméthylsilylstyrène...	80,67	8,81	10,62

(*) Valeur calculée par différence. Des mesures ont été effectuées par pyrolyse en présence d'acide sulfurique concentré, méthode fournissant toujours des valeurs approchées par défaut dans le cas de groupes triméthylsilyle (valeur ainsi trouvée, 9,5 %).

Les valeurs trouvées pour le polymère — qui est exempt de brome — font apparaître une substitution incomplète par le groupe triméthylsilyle; les noyaux non substitués par ce groupe ont certainement perdu leur brome. En effet, la teneur en silicium rapportée ci-dessus permet de calculer la composition élémentaire d'un copolymère théorique triméthylsilylstyrène-styrène (en poids : 66,3-33,7 %), composition parfaitement vérifiée expérimentalement.

L'analyse spectrale infrarouge confirme cette hypothèse : deux bandes d'absorption importantes situées à 13,25 et 14,30 μ indiquent une monosubstitution de noyaux aromatiques.

Les autres bandes d'absorption caractéristiques du polymère sont les suivantes :

— 6,25 et 6,70 μ : vibration de la liaison C=C aromatique;

— 8,03 μ : vibration plane de la liaison Si—CH_3;

— 8,98 μ : vibration de la liaison Si-phényle;

— entre 11,70 et 12 μ : vibration de liaison $Si(CH_3)_3$;

— 12,20 μ disubstitution en para;

— 13,15 et 13,25 μ : superposition des vibrations de liaison $Si(CH_3)_3$ et des vibrations de déformation du noyau aromatique monosubstitué;

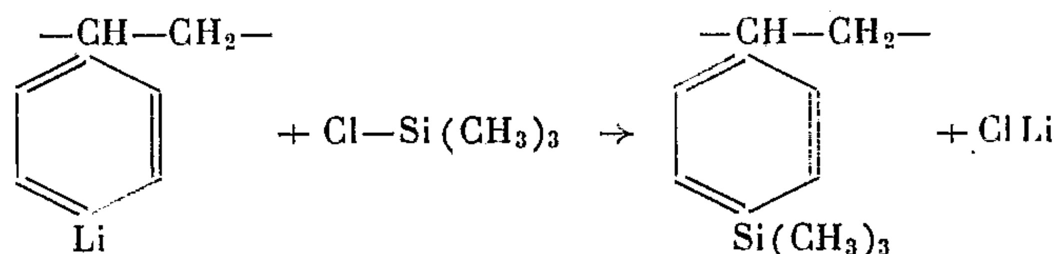
— 13,75 μ chaîne $(CH_2)_n$.

Le mécanisme de la réaction apparaît assez compliqué du fait de l'existence dans le polymère de noyaux aromatiques monosubstitués par la chaîne du polymère et de la présence d'une réaction parasite donnant une substance organosilicique cristalline.

L'absence de brome dans le polymère semble indiquer la présence, en fin de réaction, de motifs styryllithium. La substitution incomplète par les groupes triméthylsilyle est peut-être imputable à la consommation de l'excès de monochlorotriméthylsilane par la réaction parasite; cette réaction à laquelle le tétrahydrofuranne participerait éventuellement n'a

pu être reproduite dans les conditions précédentes en l'absence de polyparabromostyrène.

2. *Action du monochlorotriméthylsilane sur le polyparastyryllithium.* — La réaction du monochlorotriméthylsilane sur le polyparastyryllithium préparé par action du butyllithium sur le polyparabromostyrène ([2]) est la suivante :



Le polyparastyryllithium (environ 2,5 g) est soigneusement débarrassé de l'excès de butyllithium par lavage au benzène; il est ensuite mis en suspension dans le benzène et 20 ml de monochlorotriméthylsilane sont introduits en une seule fois; le mélange devient rapidement opaque et visqueux, la coloration passant du jaune au blanc.

Après 3 h d'agitation, le mélange est extrait de l'appareil et lavé à l'eau jusqu'à neutralité, les eaux de lavage étant acides dans ce cas.

La partie organique est séparée par filtration en deux phases : l'une pâteuse contenant pratiquement tout le polymère gonflé, l'autre constituée par une solution benzénique ne contenant que des traces de substances non volatiles.

Le polymère est séché à l'étuve sous vide à 30°. C'est un solide blanc jaunâtre, dur et cassant, rigoureusement insoluble dans tous les solvants.

Analyse (%) : C 74,75; H 9,58; Si 15,67 ([3]).

Cette composition est très voisine de la composition du polytriméthylsilylstyrène. Le spectre d'absorption infrarouge est comparable au précédent, à l'exception d'un taux de monosubstitution extrêmement faible, confirmant ainsi la substitution en position para quasi totale du polymère.

La deuxième méthode de préparation a donc donné de meilleurs résultats quant au degré de substitution du polymère, mais offre l'inconvénient de fournir une substance insoluble, vraisemblablement tridimensionnelle.

Des essais de préparation de ce même polymère par polymérisation catalytique du monomère ont été tentés par A. Pétrov ([4]).

([1]) B. Houel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 800.

([2]) B. Houel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2209.

([3]) Valeur calculée par différence. Valeur trouvée dans les mêmes conditions que précédemment 14 %.

([4]) A. Petrov, *IIe Congrès international de Catalyse*, Paris, 1960.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place A.-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Solutions binaires associées caractérisables par deux constantes d'association.* Note (*) de M. **Henry Brusset** et Mme **Paulette Delvalle**, présentée par M. Paul Pascal.

Les solutions binaires associées assimilables à des solutions « idéalement associées » peuvent être caractérisées, la plupart du temps, par deux constantes d'association. Celles-ci sont fonction des fractions molaires du solvant et du soluté et de leur coefficient d'activité respectif. Leur considération a permis d'établir une relation simple entre ces derniers.

Nous avons étudié exclusivement le mélange d'un soluté associé dissous dans un solvant neutre en admettant, conformément aux hypothèses communément admises, que les phénomènes d'association peuvent être rendus responsables de la majorité des écarts à l'idéalité que présentent de telles solutions.

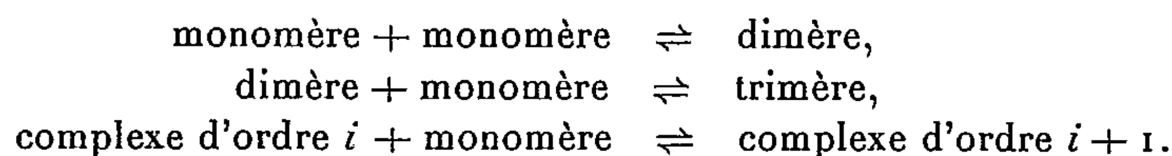
L'hypothèse de base est le concept de solution « idéalement associée » telle que l'a défini Prigogine [1]. Elle nous conduit aux hypothèses suivantes :

1° Le soluté est considéré comme un mélange en équilibre de monomères, dimères, trimères, etc. complexes d'ordre et la non-idéalité du soluté n'est attribuable qu'à l'association.

2° La solution considérée comme un mélange de monomolécules et de complexes est parfaite c'est-à-dire idéale à toute concentration.

3° Il n'y a aucune interaction entre les molécules de solvant et celles de soluté.

4° La loi d'action de masse s'applique à chaque équilibre :



monomère + monomère ⇌ dimère,
dimère + monomère ⇌ trimère,
complexe d'ordre i + monomère ⇌ complexe d'ordre $i+1$.

Nous ne considérons donc, chaque fois, que l'addition d'un monomère et négligeons les équilibres entre complexes supérieurs.

Nous admettons comme Coggeshall et Saier [2], Saroléa et Mathot [3], pour ne citer que ceux-ci, qu'il faut considérer deux constantes d'association :

la constante relative à l'équilibre monomère-dimère : K_1;

la constante relative aux équilibres supérieurs : K_2.

Symboles utilisés

n_{A1}, nombre de monomolécules de soluté;

n_{Ai}, nombre de molécules du complexe d'ordre i;

n_A, nombre total de molécules de soluté : $n_A = \sum_1^i i n_{Ai}$;

n_B, nombre total de molécules de solvant;

N_{Ai}, fraction molaire du complexe d'ordre i;

N_{A1}, fraction molaire de monomères de soluté : $N_{A1} = n_{A1} \Big/ \left(n_B + \sum_1^i n_{Ai} \right)$;

N_B, fraction molaire stoïchiométrique du solvant : $N_B = n_B \Big/ \left(n_B + \sum_1^i i n_{Ai} \right)$;

N_{Be}, fraction molaire effective du solvant : $N_{Be} = n_B \Big/ \left(n_B + \sum_1^i n_{Ai} \right)$.

La loi d'action de masse appliquée aux équilibres successifs permet d'écrire les égalités suivantes :

$$N_{A2} = K_1 N_{A1}^2,$$
$$N_{A3} = K_2 N_{A1} N_{A2} = K_2 K_1 N_{A1}^3,$$

soit

$$N_{Be} + N_{A1} + \sum_2^i K_1 K_2^{i-2} N_{A1}^i = 1. \qquad (1)$$

En admettant $K_2 N_{A1}$ inférieur à 1, soit une fraction molaire de complexe i supérieure à celle du complexe $i+1$, la relation (1) s'écrit en faisant la somme jusqu'à i infini :

$$N_{Be} + N_{A1} + \frac{K_1 N_{A1}^2}{1 - K_2 N_{A1}} = 1. \qquad (2)$$

De même, si nous formons la différence entre les fractions molaires effective et stœchiométrique du solvant, nous obtenons l'expression suivante :

$$N_{Be} = N_B \left[1 + \sum_2^i (i-1) K_1 K_2^{i-2} N_{A1}^i \right], \qquad (3)$$

soit

$$N_{Be} = N_B \left[1 + \frac{K_1}{K_2} N_{A1}^2 \frac{d}{dN_{A1}} \sum_1^{i-1} (K_2 N_{A1})^{i-1} \right] \qquad (4)$$

et, en supposant $K_2 N_{A1} < 1$ et i infini :

$$N_{Be} = N_B \left[1 + \frac{K_1 N_{A1}^2}{(1 - K_2 N_{A1})^2} \right]. \qquad (5)$$

La résolution du système des équations (2) et (5) donne

$$K_1 = \frac{N_B (1 - N_{Be} - N_{A1})^2}{N_{A1}^2 (N_{Be} - N_B)}, \qquad K_2 = \frac{N_{Be} N_B + N_{A1} N_B + N_{Be} - 2 N_B.}{N_{A1} (N_{Be} - N_B)}$$

Prigogine [1] ayant démontré que dans le système dissymétrique de référence, les coefficients d'activité du solvant et du soluté s'exprimaient par les relations suivantes :

$$f_B = \frac{N_{Be}}{N_B} \quad \text{et} \quad f_A = \frac{N_{A1}}{N_A},$$

il en résulte

$$K_1 = \frac{(1 - N_B f_B - N_A f_A)^2}{N_A^2 f_A^2 (f_B - 1)} \tag{6}$$

$$K_2 = \frac{N_A f_A + N_B f_B + f_B - 2}{N_A f_A (f_B - 1)}. \tag{7}$$

La détermination de K_1 et K_2 ne nécessite donc que la connaissance des coefficients d'activité des constituants du mélange pour une concentration donnée. En combinant les deux dernières relations, on voit apparaître une relation très simple entre les coefficients d'activité du solvant et du soluté, soit

$$\frac{1}{N_A f_A} = K_2 + \sqrt{\frac{K_1}{f_B - 1}}. \tag{8}$$

L'inverse de l'activité du soluté est donc fonction linéaire de $1/(f_B - 1)^{1/2}$, la droite représentative de la fonction ayant $(K_1)^{1/2}$ comme coefficient angulaire et K_2 comme ordonnée à l'origine.

Ces formules ont été vérifiées, tant par nos résultats expérimentaux que par ceux des auteurs jusqu'à une concentration de 40 % environ en fraction molaire de phénol soluté (système phénol-tétrachlorure de carbone à différentes températures par exemple). Elles permettent également une détermination assez précise du coefficient d'activité du soluté et cette méthode supplée, le cas échéant, à l'intégration graphique de Duhem-Margules qui s'avère assez difficile à réaliser lorsqu'on l'applique à une solution dont le soluté associé possède une tension de vapeur négligeable par rapport à celle du solvant.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) I. Prigogine et R. Defay, *Thermodynamique chimique*, Desoer, Liège, 1950.
(2) N. D. Coggeshall et E. Saier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5414-5418.
(3) L. Sarolea et Mathot, *Trans. Faraday Soc.*, 49, n° 361, Part I, janvier 1953.

(*Laboratoire de Chimie, École Centrale des Arts et Manufactures, Paris*, 3e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'acidité des paranitrophénylhydrazones.* Note (*)
de Mme **Christiane Gadet**, MM. **Robert Schaal** et **Pierre Souchay**,
transmise par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'acidité de quelques *p*-nitrophénylhydrazones, dans l'éthanol et dans les mélanges d'eau et d'éthylènediamine, permet de vérifier pour ce groupe et dans le premier solvant, la relation $pK_{\text{II}}^{\text{S}} - pK_a = -16{,}44$, à 20°.

Parmi les dérivés caractéristiques des cétones et des aldhéydes, les *p*-nitrophénylhydrazones sont relativement faciles à préparer et à isoler par suite de leur insolubilité dans l'eau. En milieu alcoolique, elles sont plus solubles et leurs solutions changent nettement de coloration en présence d'éthoxyde de sodium, ce qui peut être interprété par un caractère acide. En vue d'une application analytique, nous avons étudié ces phénomènes et nous avons mesuré les constantes d'acidité d'un certain nombre de ces dérivés en utilisant deux méthodes qui, lorsqu'elles sont applicables en même temps, ont permis de vérifier une relation expérimentale précédemment établie (1).

Utilisation des mélanges d'eau et d'éthylénediamine. — L'emploi de la fonction d'acidité H, connue pour les mélanges d'eau et d'éthylènediamine permet de déterminer spectrophotométriquement les constantes d'ionisation d'acides très faibles, comprises entre 10^{-13} et 10^{-16}, à condition que ces produits soient solubles dans ces mélanges et que leur dissociation s'accompagne de variations notables de l'absorption. Il est nécessaire d'autre part qu'il ne se produise pas de réaction avec le solvant, ce qui n'est pas toujours le cas de certaines nitrophénylhydrazones dont la décomposition est trop rapide pour l'application de cette méthode. Contrairement à ce qui avait été constaté pour d'autres composés (vitesse de réaction proportionnelle à la fonction d'acidité), la décroissance de l'absorption est la plus rapide dans les mélanges contenant 20 à 40 % d'éthylènediamine. Dans le cas de plusieurs acidités, les deux fonctions doivent être nettement différentes les unes des autres pour que leurs constantes puissent être calculées.

Pour les *p*-nitrophénylhydrazones stables, nous avons mesuré les coefficients d'absorption de différentes solutions constituées par des quantités toujours identiques de l'acide étudié dans le mélange correspondant, suivant un mode opératoire déjà décrit (2). Les valeurs du pK_a sont calculées à l'aide de la formule

$$pK_a = H - \log \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_i - \varepsilon},$$

avec ε, coefficient d'absorption du mélange; ε_m, coefficient de la molécule, mesuré à la même longueur d'onde dans des mélanges à faible teneur en étylènediamine; ε_i, coefficient de l'ion, mesuré dans l'éthylénediamine pure

en présence d'une base très forte (isopropylate de sodium) pour être sûr d'une ionisation complète. Les spectres de chaque mélange ont été obtenus entre 3 000 et 8 000 Å et leur forme, avec la présence quasi constante d'un point isobestique, prouve la coexistence de deux formes seulement en équilibre, mais nous avons cependant vérifié par titrage potentiométrique la monoacidité des hydrazones, sauf dans le cas du glyoxal où elle est biacide.

Mesure des constantes relatives d'acidité dans l'éthanol. — La méthode décrite pour certaines amines nitrées ([1]) peut s'appliquer aux nitrophénylhydrazones dans les mêmes conditions et dans les mêmes limites; leur acidité est trop faible pour qu'elles soient complètement ionisées dans l'éthanol, même en présence de fortes quantités d'éthoxyde de sodium et le coefficient des ions ne peut être atteint que par extrapolation des valeurs trouvées à différentes basicités. L'absence de données pour le produit ionique de l'éthanol à différentes températures ne permet d'atteindre que les constantes relatives définies par $K_H^S = (K_a^S/K_S)$ avec K_a^S: constante d'acidité dans l'éthanol et K_S : produit ionique. Cette méthode est plus facilement applicable que la précédente, car les hydrazones sont stables en présence d'éthoxyde.

La nitrophénylhydrazone du glyoxal présente deux fonctions acides de même ordre de grandeur et les spectres des trois formes sont très proches, de sorte que le calcul de la première constante a du être effectué à deux longueurs d'onde différentes à l'aide des deux formules;

$$\lambda = 4\,500\ \text{Å} : \quad \frac{1}{\varepsilon_m - \varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_m - \varepsilon_i} + \frac{1}{K_{H_1}^S(\varepsilon_m - \varepsilon_i)\,b} \qquad (\varepsilon_m > \varepsilon_i);$$

$$\lambda = 5\,900\ \text{Å} : \quad \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_m} = \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_m} + \frac{1}{K_{H_1}^S(\varepsilon_i - \varepsilon_m)\,b} \qquad (\varepsilon_i > \varepsilon_m);$$

tandis que la deuxième constante était obtenue en utilisant les valeurs des coefficients d'absorption à 6 800 Å où ni la molécule ni le premier ion n'absorbe notablement.

Nitrophénylhydrazone de	pK_H^S éthanol.	pK_a éthylènediamine.	pK_a calculés pour
Méthanal	— 1,93	14,5	14,51
Propanal	— 1,70	14,7	14,74
Butanal	— 1,25	–	15,19
Isobutanal	— 1,55	–	14,89
Heptanal	— 1,47	–	14,91
Acétone	— 1,53	14,9	14,91
Cyclopentanone	— 1,48	–	14,96
Cyclohexanone	— 1,89	–	14,55
Aldéhyde benzoïque	— 1,79	14,6	14,65
Acétophénone	— 1,18	15,3	15,26
Benzophénone	— 1,23	15,15	15,21
Glyoxal { 1re constante	— 2,76	–	13,68
Glyoxal { 2e »	— 1,45	–	14,99

Résultats. — Les nitrophénylhydrazones sont des acides très faibles de pK compris entre 13,8 et 15,5; les constantes relatives d'acidité et celles obtenues par fonction d'acidité (moins précises dans le cas de réactions avec le solvant) sont représentées dans les deux premières colonnes du tableau. La comparaison de ces deux groupes de valeurs permet la vérification expérimentale de la relation $pK_H^S - pK_a = -16,44$ pour cet autre groupe de produits et, par suite de la meilleure précision des mesures dans l'éthanol, elle a été utilisée dans tous les cas pour calculer les valeurs vraies rapportées à l'eau des constantes d'acidité (3e colonne du tableau).

Application analytique. — Les *p*-nitrophénylhydrazones peuvent être dosées potentiométriquement dans la diméthylformamide comme solvant en utilisant une électrode de platine anodisée; les neutralisations correspondent à un équivalent de base (isopropoxyde de sodium dans l'isopropanol) sauf pour le dérivé du glyoxal, qui nécessite deux équivalents.

(*) Séance du 21 novembre 1960.
(1) R. SCHAAL et C. GADET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2171.
(2) R. SCHAAL, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 701.

POLAROGRAPHIE. — *Sur une anomalie polarographique des acides nitropyrrole carboxyliques. Influence des phénomènes d'adsorption sur le potentiel de demi-vague.* Note (*) de MM. **Maurice Person** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Marcel Delepine.

La vague à 4 e de l'acide nitro-4 pyrrolecarboxylique-2 est considérablement déplacée vers les potentiels négatifs en présence d'acide phénylacétique. L'addition de l'isomère 5 à la solution électrolytique contrarie ce déplacement. Interprétation de ces phénomènes dans l'hypothèse d'une adsorption compétitive.

Nous avons signalé récemment (1) qu'en milieu Prideaux-Ward (2) la vague à électrons (4 e) de l'acide nitro-4 pyrrolecarboxylique-2 subit un déplacement considérable en présence de l'isomère nitré en 5. Ce déplacement dépend de la concentration absolue de l'acide 5. Le phénomène est maximal à pH 2 et reste observable sur les pics oscillopolarographiques. La vague à 2 e ne subit aucun déplacement. L'anomalie signalée semble liée à la présence d'acide phénylacétique dans le tampon de Prideaux-Ward.

Influence des constituants du tampon. — Dans les tampons au citrate, de Britton-Robinson, ou dans HCl N/100 la vague du dérivé 4 n'est pas déplacée par l'addition dans le milieu de l'isomère 5 ($E_{1/2} = 0{,}30$ V à pH 2). Par contre dans les tampons Prideaux-Ward on observe respectivement à pH 2 : $E_{1/2} = 0{,}52$ V pour le dérivé 4 seul, et $E_{1/2} = 0{,}30$ V pour ce même dérivé en présence de l'isomère 5 (pour une concentration de $1{,}5.10^{-3}$ M/l en dérivé 5). D'autre part si l'on polarographie l'acide nitro-4 pyrrolecarboxylique-2 dans des tampons de Britton-Robinson (pH 2) mais en présence de quantités croissantes d'acide phénylacétique (de 0 à 0,02 M/l) les $E_{1/2}$ varient de 0,30 à 0,52 V. Les rôles respectifs de l'isomère 5 et de l'acide phénylacétique sont précisés par l'étude de différents paramètres électrochimiques ou structuraux.

Courbes $\log k_f = f(E)$. — La constante de vitesse électrochimique k_f (3a) a été déterminée à chaque potentiel par la méthode de Koutecky (4).

Dans les tampons Prideaux-Ward (pH 2) les courbes relatives à l'acide nitré en 5 présentent une cassure à partir de E = 0,21 V environ (*fig.* A). Cet accident, attribuable à une variation du produit $\alpha\, n_\alpha$ (défini dans la théorie des vagues irréversibles), indique un changement dans le processus à l'électrode. Un abaissement de la température favorise également cette anomalie.

Dans les mêmes conditions, les courbes relatives à l'acide nitré en 4 seul, sont des droites dont la pente est indépendante de la concentration. Mais cette pente varie en présence de quantités croissantes de l'isomère 5 (*fig.* C). Par contre dans le tampon au citrate, dans le tampon de Britton-Robinson, ou dans HCl N/100, les courbes redeviennent normales.

Polarographie oscillographique et courbes $i = f(t)$. — Dans les tampons de Prideaux-Ward les pics oscillographiques obtenus pour le dérivé 5 par balayages successifs sur une même goutte (*fig.* B) se déplacent vers les potentiels anodiques au fur et à mesure de la croissance de la goutte. Ce phénomène confirme les anomalies présentées par les courbes

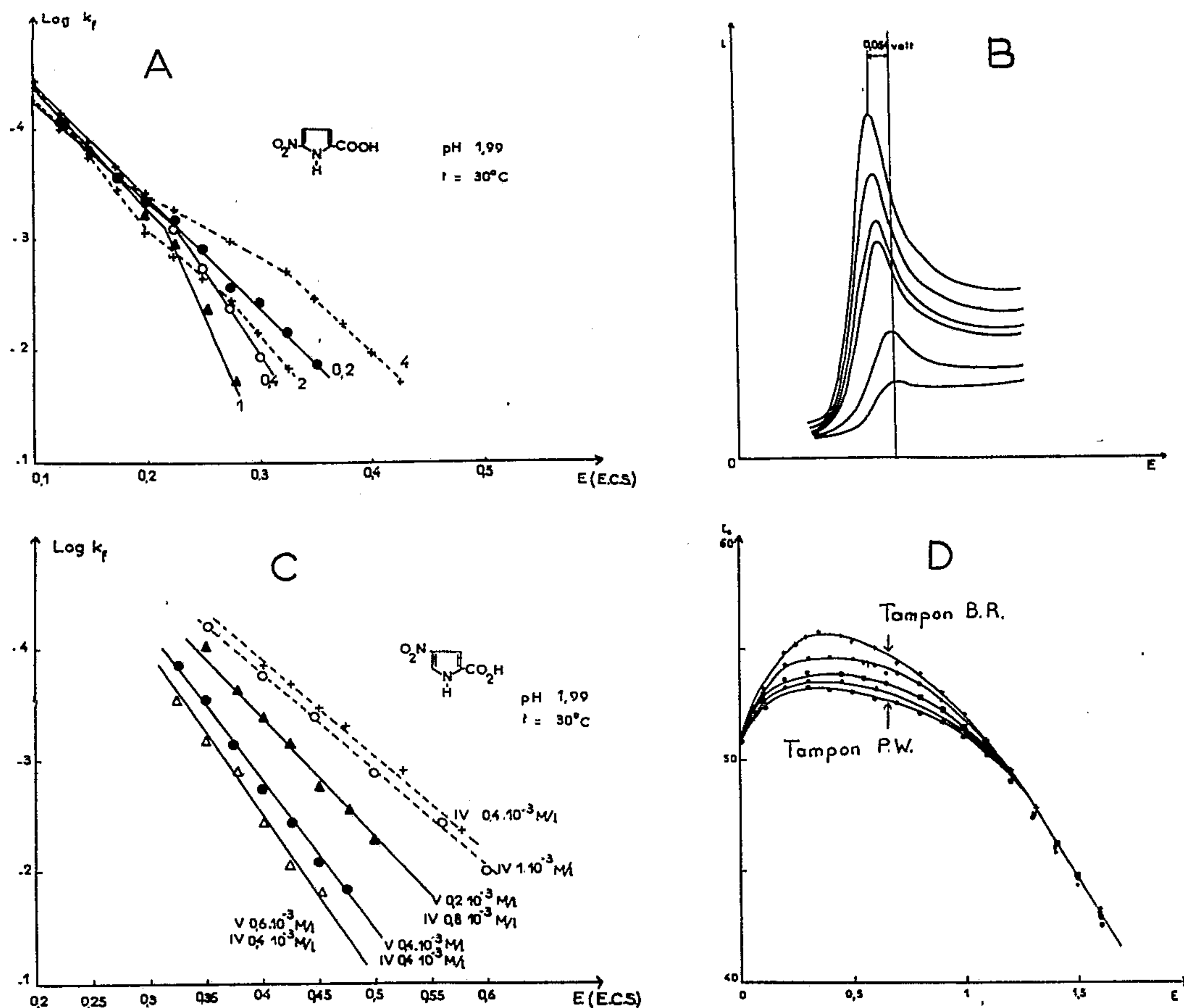


Fig. A. — Log$k_f = f$(E) pour l'acide nitro-5 pyrrole carboxylique-2 à différentes concentrations (c en 10^{-3} M/l).

Fig. B. — Oscillopolarogrammes successifs de l'acide nitro-5 pyrrole carboxylique-2 sur une même goutte de mercure (tampons Prideaux-Ward à pH 2).

Fig. C. — Log $k_f = f$(E) pour l'acide nitro-4 pyrrolecarboxylique-2 (IV) en présence de quantités croissantes de l'isomère-5 (V).

Fig. D. — Courbes électrocapillaires obtenues dans un tampon Britton-Robinson additionné de quantités croissantes d'acide phénylacétique à pH 2.

$\log k_f = f$ (E). On sait en effet qu'une augmentation du terme $\alpha\, n_\alpha$ correspond à un déplacement du pic oscillographique dans le sens observé [34].

Dans les deux cas, l'origine de cette variation doit être recherchée dans une modification de l'état de la surface de la goutte à l'interphase mercure-solution, consécutive à la réduction.

Ce phénomène disparaît dans un tampon au citrate.

D'autre part, les courbes $i = f(t)$ obtenues sur $E = 0{,}3$ V (tampons Prideaux-Ward pH 2) et pour une concentration en acide 5 de 2.10^{-3} M/l présentent l'allure typique des courbes observées lors d'un processus d'adsorption.

Paramètres structuraux. — Dans un tampon Prideaux-Ward les acides nitrobenzoïque et nitro-5 thiophénique ne déplacent pas la vague de l'acide nitré en 4, et d'autre part, la fonction $\log k_f = f(E)$ est linéaire pour ces deux composés. Par contre l'acide nitro-5 pyrrolecarboxylique-2 déplace les vagues des nitro-4 pyrroles substitués en 2 pour CHO, CH = NOH et CN. Les $E_{1/2}$ de ces différents dérivés sont voisins de 0,5 V dans les tampons Prideaux-Ward, mais sont également ramenés à 0,3 V environ dans un tampon Britton-Robinson (pH 2).

Courbes électrocapillaires. — Les courbes électrocapillaires ont été tracées pour des concentrations croissantes d'acide phénylacétique (*fig.* D). Elles indiquent que cet acide est adsorbé entre 0 et — 1,2 V.

Interprétation. — L'ensemble des phénomènes observés semble amener à la conclusion suivante :

L'acide phénylacétique (constituant du tampon Prideaux-Ward) repousse les vagues de certains dérivés du pyrrole vers des potentiels plus cathodiques, par suite d'un phénomène d'adsorption.

L'acide nitro-5 pyrrolecarboxylique-2, ou son produit de réduction, entre en compétition avec l'acide phénylacétique à la surface de l'électrode et a pour effet de ramener la surface dans un état permettant la réduction normale du dérivé 4.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) J. Tirouflet et P. Fournari, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1184.

(2) Prideaux et Ward, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 426.

(3) Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers New-York, 1954 : *a.* p. 80-81; *b.* p. 128.

(4) Koutecky, *Chem. Listy*, 47, 1953, p. 323.

(*Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le diagramme de phases du système sulfures d'yttrium et de calcium.* Note (*) de MM. **Jean Flahaut**, **Loris Domange** et et Mme **Madeleine Patrie**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le diagramme a été étudié par voie cristallographique, sur des produits trempés, entre 600 et 1370° C. On a caractérisé : deux phases CaY_2S_4 séparées par un point d'inversion à 1110° C, un domaine d'homogénéité cubique type Th_3P_4, stable au-dessus de 980° C, et un domaine d'homogénéité formé par CaS.

Une étude qualitative portant sur l'ensemble des combinaisons du sulfure d'yttrium avec les sulfures de métaux bivalents, nous a révélé l'intérêt présenté par le système CaS-Y_2S_3. On y retrouve en effet deux phases caractéristiques des sulfures de terres rares (type Th_3P_4 et Yb_3S_4).

Nous utilisons la méthode de préparation suivante : des mélanges en proportions voulues des deux sulfures constituants sont comprimés sous forme de pastilles, puis introduits dans des tubes de silice scellés sous vide. On chauffe à une température constante, choisie entre 600 et 1 370° C. Le chauffage est brusquement interrompu par immersion des tubes dans l'eau froide. On détermine les phases par diffraction aux rayons X, les mesures des paramètres étant effectuées sur des diagrammes en retour.

Cinq phases ont été caractérisées :

— le sulfure Y_2S_3 monoclinique est stable jusqu'à son point de fusion. Il ne paraît pas avoir de domaine d'homogénéité, car, par addition de CaS, ses paramètres cristallins restent constants;

— le sulfure CaY_2S_4 existe sous deux variétés cristallines. L'une α, orthorhombique du type Yb_3S_4, a été décrite récemment (1). Elle est stable à basse température et se transforme réversiblement à 1 110° C en une seconde phase β, de structure inconnue. Ces phases ne présentent pas de domaines d'homogénéité. La phase β, de densité $d_4^0 = 3{,}82$, fond à 1 790° C;

— une phase cubique, type Th_3P_4, s'observe dans la région du diagramme voisine de la composition Y_2S_3.0,5 CaS. Elle est stable seulement à haute température et admet un point eutectoïde situé à 980° C pour la composition Y_2S_3.0,47 CaS. La figure 1 reproduit la variation des paramètres à diverses températures ainsi que la détermination graphique des limites de la solution solide;

— la phase CaS, cubique type NaCl, a un grand domaine d'homogénéité s'étendant à 1 350 et à 1 220° C jusqu'à la composition 0,22 Y_2S_3.CaS. A plus basse température le domaine d'homogénéité est moins étendu, et sa limite présente une discontinuité vers 1 110° C, température de transition entre les deux variétés de CaY_2S_4.

Entre chaque région correspondant aux phases précédentes, s'étendent des domaines biphasés, caractérisés par diffraction des rayons X.

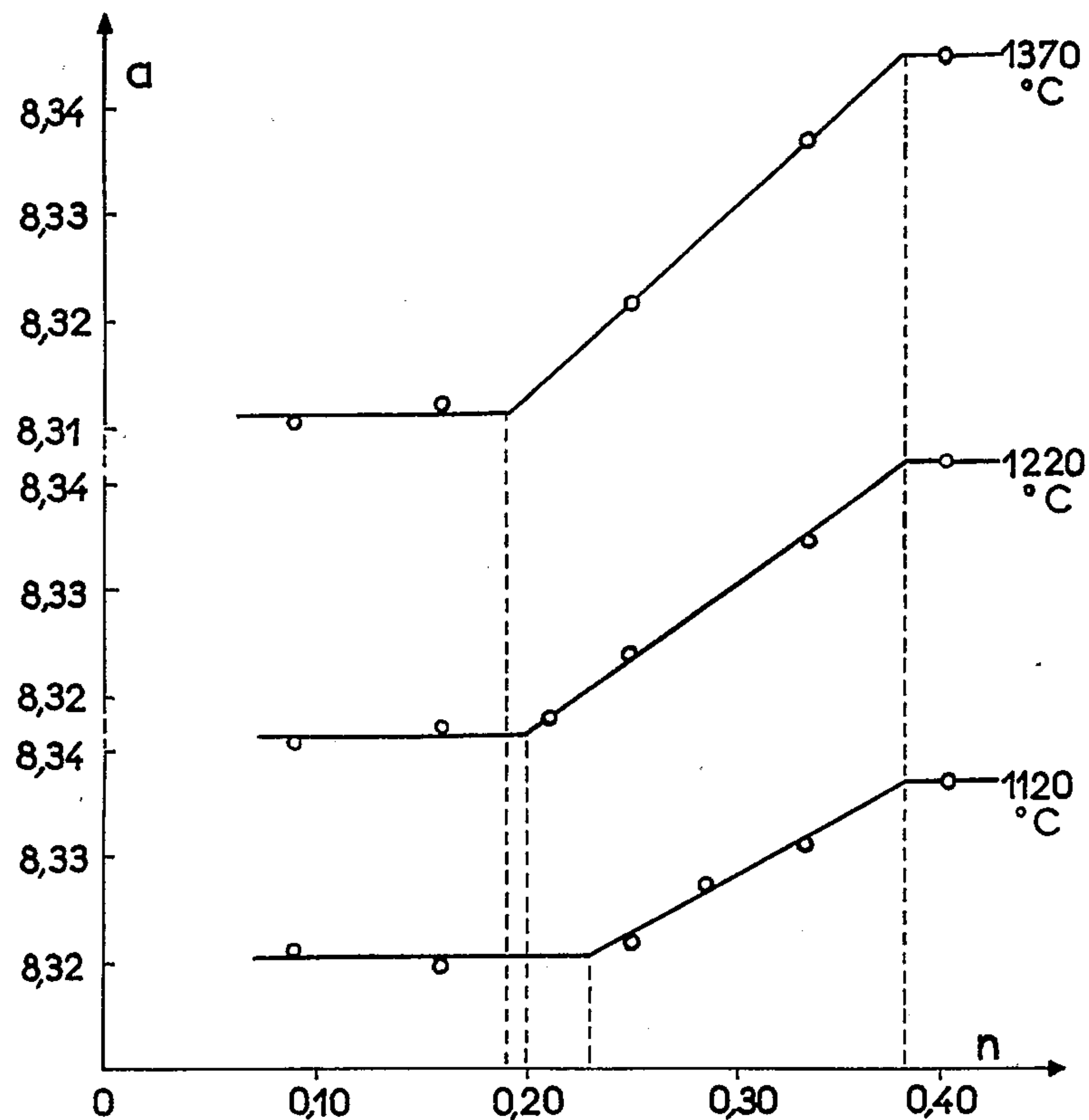


Fig. 1. — Variations du paramètre *a* (kX) de la phase cubique type Th_3P_4, pour trois températures, en fonction de la composition *n*.

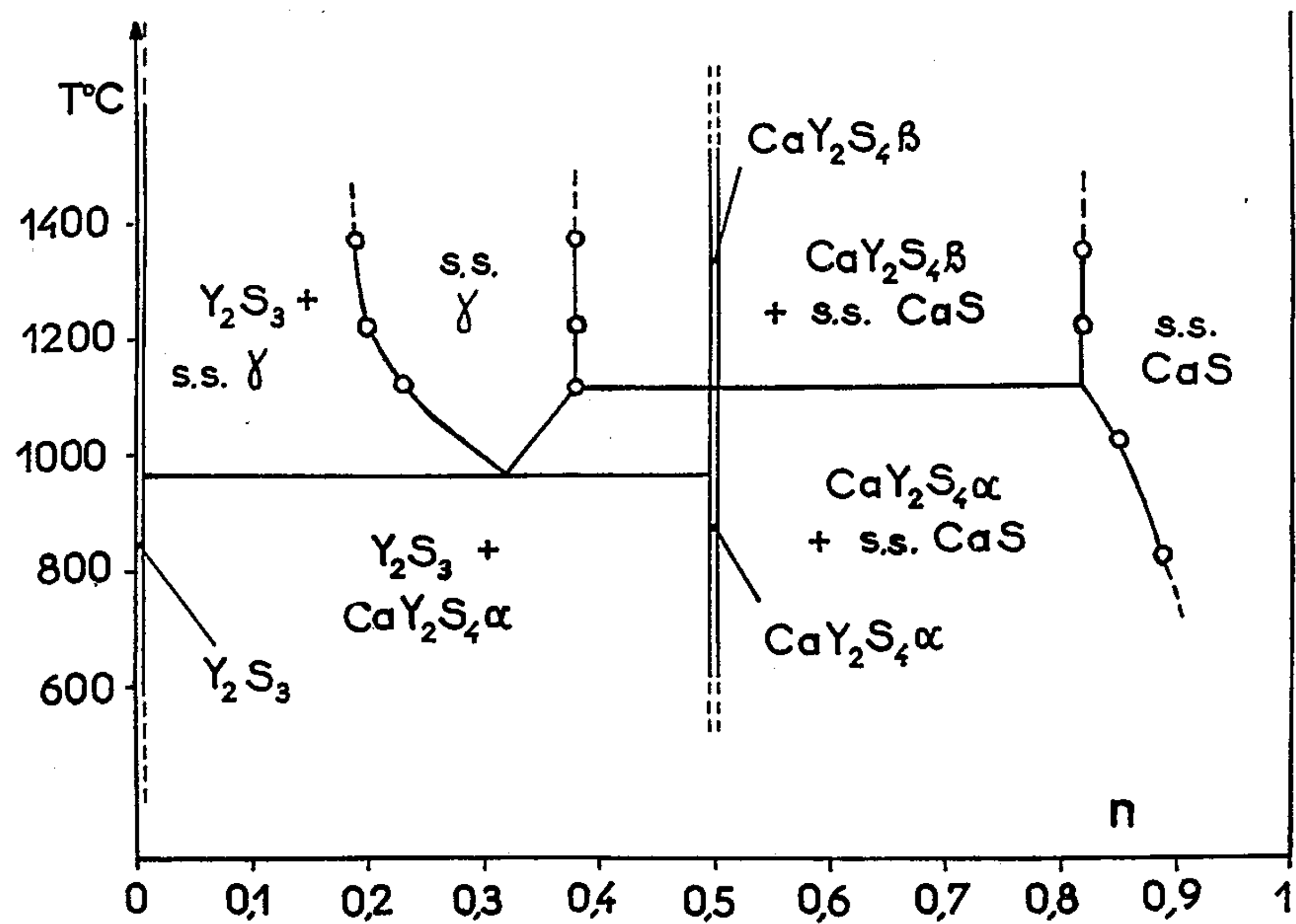


Fig. 2. — Diagramme de phases. γ désigne la solution solide du type Th_3P_4.

Le diagramme de phases déduit de ces mesures est reproduit sur la figure 2. Les compositions y sont données par le rapport

$$n = \text{mol CaS}/\text{mol CaS} + \text{mol } Y_2S_3.$$

La courbe de fusion montre la présence d'un eutectique à 1 530° C pour une composition voisine de 20 Y_2S_3. CaS, d'un maximum à 1 790° C pour le composé CaY_2S_4, puis d'un second eutectique dont les coordonnées n'ont pu être déterminées. Un point péritectique existe probablement au-dessus du domaine de la solution solide type Th_3P_4.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

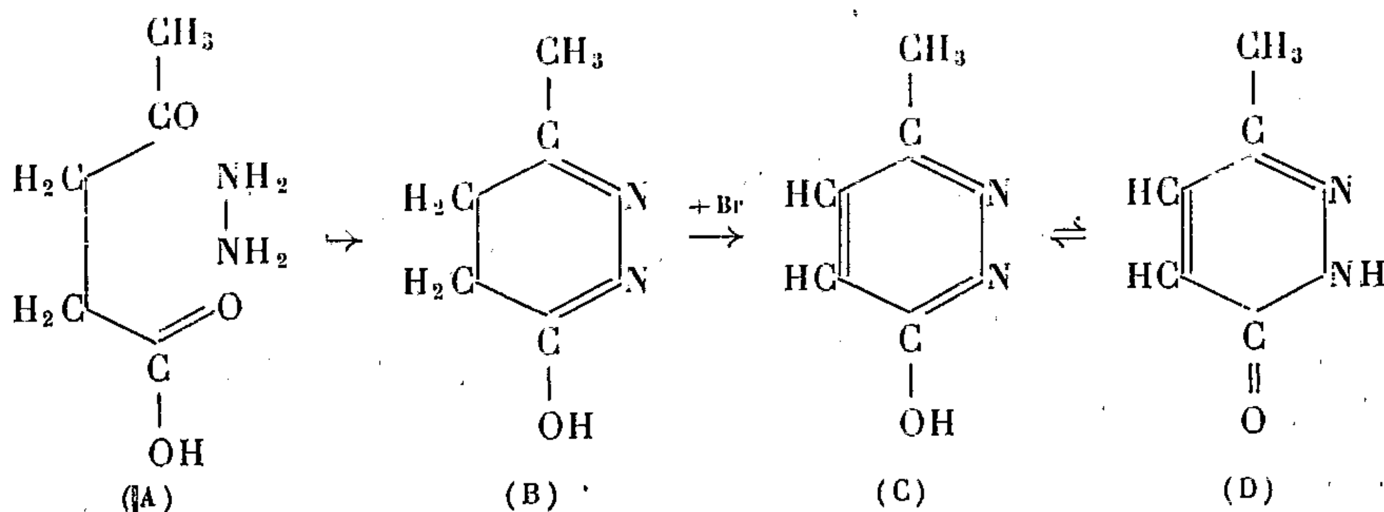
(1) J. FLAHAUT, L. DOMANGE, Mme M. PATRIE, Mlle M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1517.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés alkylaminés de la méthyl-6 pyridazone-3.* Note (*) de MM. **Albert Lespagnol** et **Jacques Deprey**, présentée par M. Marcel Delépine.

Préparation de dérivés de la méthyl-6 pyridazone-3 possédant une chaîne aminoalkylée attachée à l'atome d'azote en 2 constituée par deux chaînons carbonés et terminée par les groupes diméthylamino-, diéthylamino, morpholino, pyrrolidino et pipéridino. Des sels d'ammonium quaternaires de ces composés sont également décrits.

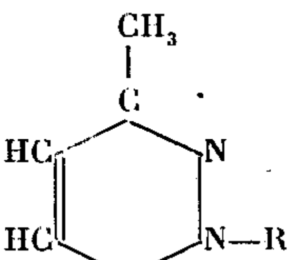
L'usage thérapeutique relativement récent de produits de structure phtalazinique ou pyridazinique nous a amenés à préparer — en vue d'une étude pharmacodynamique — un certain nombre de dérivés de la méthyl-6 pyridazone-3 (D) possédant une chaîne latérale aminoalkylée attachée sur un des atomes d'azote de l'hétérocycle.

Les composés préparés répondent donc aux formules ci-dessous (tableaux I et II). La pyridazone dont ils dérivent (D) est obtenue par condensation de l'acide lévulique avec l'hydrazine (A) puis oxydation par le brome. Les schémas (C) et (D) correspondent aux deux formes tautomères. Cette préparation a été décrite en détail par W. C. Overend et L. F. Wiggins ([1]).



Nous ne décrirons ici que la préparation des composés (I), (II), (III), (IV), (V) les autres dérivés s'obtenant par le même procédé. Les amines tertiaires (I), (VI), (VIII), (X), (XII) n'ont pas été purifiées. Le produit brut a été transformé en sel d'ammonium quaternaire et identifié indirectement sous cette forme.

Préparation de (I) : *Diméthylamino-2′ éthyl-2 méthyl-6 pyridazone-3.* — Dans une fiole de 2 l, on introduit 22 g de méthylpyridazone (0,2 mol) dissous dans 150 ml d'alcool absolu et l'on y ajoute une solution d'éthylate de sodium (4,6 g de sodium dans 150 ml d'alcool absolu). On a préparé, d'autre part, une solution alcoolique de diméthylaminochloréthane à partir du chlorhydrate de ce dérivé en solution alcoolique (30 g) traité par la quantité correspondante de sodium (4,8 g) dissous dans 150 ml d'alcool absolu. Après élimination du chlorure de sodium par filtration, cette solution est mélangée à la solution de méthylpyridazone sodique et le tout est chauffé à reflux, pendant 8 h, au bain-marie bouillant. Après avoir séparé, par essorage, le chlorure de sodium formé, on chasse l'alcool au bain-marie bouillant. Le résidu est ensuite distillé sous pression réduite.



		Température d'ébullition ou point de fusion (°C).	Formule.	Analyse C Calc.	C Tr.	H Calc.	H Tr.	N Calc.	N Tr.	Hal. Calc.	Hal. Tr.
(I)	$R = -(CH_2)_2-N(CH_3)_2$	$É_{15}$ 135-137	$C_9H_5N_3O$	–	–	–	–	–	–	–	–
(II)	Iodométhylate	F 272	$C_{10}H_8N_3IO$	37,15	37,12	5,57	5,49	13	13,09	39,32	39,12
(III)	Chlorobenzylate	F 216-217	$C_{16}H_{22}ON_3Cl$	62,44	62,25	7,15	7,15	13,66	13,41	11,54	11,46
(IV)	Iodobenzylate	F 220	$C_{16}H_{22}ON_3I$	48,12	48,16	5,51	5,68	10,53	10,64	31,83	32,12
(V)	Bromocétylate	F 164-165	$C_{25}H_{38}N_3OBr$	–	–	–	–	–	–	–	–
(VI)	$R = -(CH_2)_2-N(C_2H_5)_2$	$É_{15}$ 169	$C_{11}H_{19}N_3O$		–	–	–	–	–	–	–
(VII)	Iodométhylate	F 164	$C_{12}H_{22}N_3OI$	41,03	41,05	6,27	6,15	11,97	12,19	36,18	36,11
(VIII)	$R = -(CH_2)_2-N\langle\,\rangle O$	$É_{15}$ 198 / F 49	$C_{11}H_{19}N_3O$	–	–	–	–	–	–	–	–
(IX)	Iodométhylate	F 245	$C_{12}H_{20}O_2N_3I$	39,45	39,45	5,48	5,46	11,51	11,38	39,79	35,01
(X)	$R = -(CH_2)_2-N\langle\,\rangle$	$É_{15}$ 183 / F 45	$C_{11}H_{17}N_3O$	–	–	–	–	–	–	–	–
(XI)	Iodométhylate	F 207	$C_{12}H_{20}N_3OI$	41,26	41,44	5,73	5,59	12,03	12,18	36,39	36,32
(XII)	$R = -(CH_2)_2-N\langle\,\rangle$	$É_{15}$ 155-158	$C_{12}H_{19}ON_3$	–	–	–	–	–	–	–	–
(XIII)	Iodométhylate	F 227	$C_{13}H_{22}ON_3I$	42,98	43,02	6,06	5,93	11,57	11,52	34,99	34,90

On obtient 28 g d'une huile jaunâtre, $É_{15}$ 135-137° C (Rdt 77 %).

Préparation de (II) : *Iodométhylate de* (I). — 4 g du dérivé précédent sont dissous dans 50 ml d'acétone et additionnés de 3,5 g d'iodure de méthyle. Le mélange s'échauffe. On laisse en repos quelques heures après refroidissement. Il se produit une cristallisation abondante. On recueille le produit qui, après recristallisation, dans l'alcool, se présente en cristaux blancs fondant à 272° C.

Préparation de (III) : *Chlorobenzylate de* (I). — A 3,6 g de (I) dissous dans environ 40 ml d'acétone, on ajoute 2,5 g de chlorure de benzyle et on laisse plusieurs jours en contact à la température ambiante. Les cristaux formés sont essorés et lavés avec un peu d'acétone (F 216-217° C; Rdt 62 %).

Préparation de (IV) : *Iodobenzylate de* (I). — A 3,60 g de (I) dissous dans environ 40 ml d'alcool absolu, on ajoute 2,50 g de chlorure de benzyle et 3 g d'iodure de sodium. On fait bouillir à reflux pendant 7 à 8 h. On verse alors le mélange dans 200 ml environ d'alcool absolu chaud. Par filtration à chaud, on élimine le chlorure de sodium formé. Le filtrat donne lieu, par refroidissement, à une cristallisation abondante. Les cristaux recueillis sont recristallisés dans l'alcool (F 220° C; Rdt 76 %).

Préparation de (V) : *Bromocétylate de* (I). — A 3,6 g de (I) dissous dans environ 40 ml d'acétone, on ajoute 6,10 g de bromure de cétyle. Le mélange est soumis à l'ébullition à reflux pendant 6-7 h. Il apparaît peu à peu un précipité blanc. On laisse refroidir pendant quelques heures. On essore le produit qu'on recristallise dans l'acétone (F 164-165° C; Rdt 55 %).

Les autres produits sont préparés d'une façon tout à fait analogue respectivement à l'aide de diéthylamino, morpholino, pyrrolidino, pipéridinochloréthane.

Cependant, le (VI) et le (XII) sont préparés à partir de méthylpyridazone potassée et de l'amine chlorée (base) dans le toluène.

La méthylpyridazone potassée s'obtient facilement par évaporation d'une solution alcoolique de méthylpyridazone et de potasse en quantités équimoléculaires. La solution est évaporée à sec, puis le résidu est broyé sous acétone et essoré.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

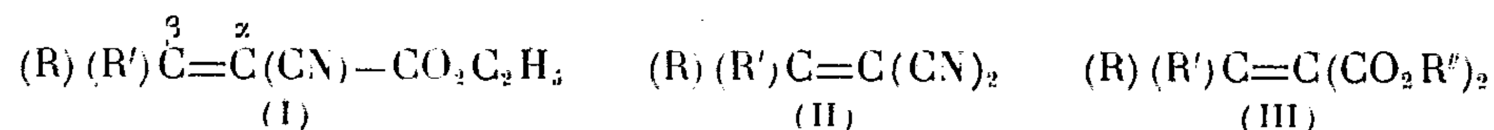
(1) W. C. Overend et L. F. Wiggins, *J. Chem. Soc. London*, 1947, p. 239.

(Faculté de Médecine et de Pharmacie, Lille.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction de quelques esters nitriles, dinitriles et diesters α, β-éthyléniques par les hydrures complexes.* Note de MM. **Henri Le Moal**, **Robert Carrié** et **Michel Bargain**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction de la double liaison carbone-carbone de ces composés, par les hydrures métalliques complexes a été envisagée; le borohydrure double de zinc et de potassium, récemment préparé, a permis l'obtention facile et avec de bons rendements, des dérivés saturés correspondants.

Un certain nombre d'esters-nitriles, de dinitriles et de diesters α, β-éthyléniques de formules générales (I), (II) et (III) ont été préparés au laboratoire.



$$\text{(R)(R')}\overset{\beta}{\text{C}}=\overset{\alpha}{\text{C}}\text{(CN)}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{(I)} \qquad \text{(R)(R')C}=\text{C(CN)}_2 \quad \text{(II)} \qquad \text{(R)(R')C}=\text{C(CO}_2\text{R}'')_2 \quad \text{(III)}$$

Dans le but de poursuivre l'étude de leur réactivité, il nous a semblé intéressant d'envisager la réduction de la double liaison carbone-carbone par les hydrures métalliques et, en particulier, par le borohydrure double de zinc et de potassium récemment préparé par Hagenmuller et Rault [1].

1. *a.* L'action de $LiAlH_4$ sur le composé (I) ($R = R' = C_6H_5$), à 0° pendant 1 h 30 mn, conduit à l'α-cyano β, β-diphénylpropionate d'éthyle (IV), déjà signalé dans la littérature [2]. Rdt 60 % au lieu de 15 %. Au-delà de cette durée de contact, le rendement diminue.

La réduction de (I) par KBH_4 est réalisable à l'ébullition durant 5 h, dans le méthanol. Elle s'accompagne alors d'une réaction d'échange de la fonction ester et conduit à l'α-cyano β, β-diphénylpropionate de méthyle ($C_{17}H_{15}O_2N$). F 63-64°, Rdt 50 %.

Enfin l'action de $LiBH_4$ sur le composé (I) effectuée à froid dans le tétrahydrofuranne (THF), conduit à (IV), Rdt 55 %.

b. La réduction de (II) ($R = R' = C_6H_5$) par $LiAlH_4$ en solution éthérée, à 0°, conduit à l'α-cyano, β, β-diphénylpropionitrile (V), ($C_{16}H_{12}N_2$), F 84°, Rdt 35-40 %. Il est nécessaire, dans cette opération, de verser l'hydrure dans la solution du composé (II), car l'opération inverse entraîne la réduction partielle des groupements nitriles.

Par l'action de KBH_4, (II) reste inaltéré quelles que soient les conditions opératoires.

Par contre, $LiBH_4$, dans le THF, s'avère être ici l'agent réducteur de choix, Rdt en (V), 65 %.

c. La réduction sélective de la liaison éthylénique du composé (III) ($R = R' = C_6H_5$; $R'' = C_2H_5$) n'a pas été possible par les hydrures précédemment envisagés.

L'action de $LiAlH_4$ conduit au benzhydril$_2$ propanediol$_{1\text{-}3}$, ($C_{16}H_{18}O_2$), $É_2$ 165°, par réduction de la double liaison et de la fonction ester : Rdt 70 %.

2. Les essais précédents mettent en évidence les difficultés rencontrées lors de la réduction sélective par les hydrures de la double liaison dans les composés éthyléniques des types (I), (II), (III). Nous avons par la suite étudié leur réduction par le borohydrure double de zinc et de potassium $K_2Zn\,[Zn\,(BH_4)_4]_2$. Ce dernier réduit à 25° la liaison carbone-carbone des composés (I) et (II) ($R = R' = C_6H_5$).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau A.

La réduction du composé (III) ($R = R' = C_6H_5$), ($R'' = C_2H_5$) n'a pas été possible.

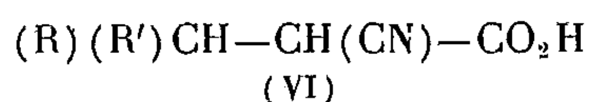
TABLEAU A.

Composés.	$K_2Zn[Zn(BH_4)_4]_2$.	Solvants.	Rdt (%).
(I) (0,05 mole).............	0,075 mole	Éther	80-85
(II) (0,05 mole).............	0,075 »	Éther + THF	50-55

Ainsi, le borohydrure double de zinc et de potassium réduit exclusivement la liaison éthylénique.

3. Il nous a donc paru intéressant d'étudier la réduction des composés (I), (II) et (III) en modifiant la nature de R et R'. Nous avons conservé les proportions signalées dans le tableau A, sauf pour les composés (I) (R = para-$CH_3O—C_6H_4$, para-$OH—C_6H_4$ et $R' = H$), où la concentration en borohydrure a été doublée.

La réduction des composés (I) conduit à des esters nitriles difficiles à isoler et qui ont été caractérisés par saponification ménagée en acide-nitrile, de formule générale (VI).

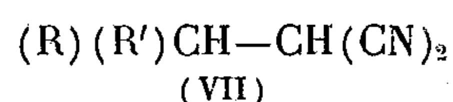

(R)(R')CH—CH(CN)—CO_2H
(VI)

Les rendements en acides, calculés à partir des composés (I), ainsi que les points de fusion des acides (VI), figurent au tableau B.

TABLEAU B.

	C_6H_5.		p-OH—C_6H_4.		p-CH_3O—C_6H_4.		p-Cl—C_6H_4.	
R'...........	H.	CH_3.	H.	CH_3.	H.	CH_3.	H.	CH_3.
Rdt (%)........	65-68	60-65	59-60	55-57	58-60	63-65	65-66	60-65
F (°C).........	101	138	135	124-125	85	113	148-149	119-120

La réduction des dinitriles (II) et des diesters (III) (tableau C), conduit respectivement aux dinitriles (VII) et aux diesters (VIII) de formules générales :


(R)(R')CH—CH$(CN)_2$
(VII)

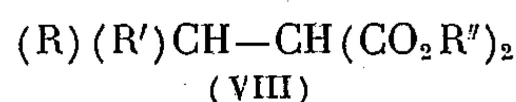

(R)(R')CH—CH$(CO_2R'')_2$
(VIII)

TABLEAU C.

	R.	R'.	R''.	Solvants.	Rdt (%).	F ou E (°C).
(VII).....	C_6H_5	H	-	Éther + THF	46	F 91
	C_6H_5	CH_3	-		61	F 30
(VIII).....	C_6H_5	H	CH_3	Éther	70	$É_2$ 130
	C_6H_5	H	C_2H_5		40	$É_2$ 120

En conclusion, l'étude précédente met en évidence l'intérêt du borohydrure double de zinc et de potassium, comme agent réducteur sélectif en chimie organique. L'action sur les fonctions simples est en cours et fera l'objet d'une publication ultérieure.

En outre, les résultats importants suivants peuvent être dégagés :

1° La réduction du composé (I) ($R = C_6H_5$, $R' = H$), en aminoalcool ([3]), par $LiAlH_4$, est beaucoup plus aisée que pour $R = R' = C_6H_5$.

2° La réduction du diester (III), en diester (VIII), n'a pas été possible pour $R = R' = C_6H_5$ et $R'' = C_2H_5$.

3° Enfin, l'influence des substituants en position para sur le radical phényle est beaucoup plus grande pour les dérivés monosubstitués ($R = C_6H_5$, $R' = H$), que pour les dérivés disubstitués ($R = C_6H_5$. $R' = CH_3$).

Nous poursuivons actuellement l'étude de ces composés éthyléniques et, en particulier, leur réduction polarographique.

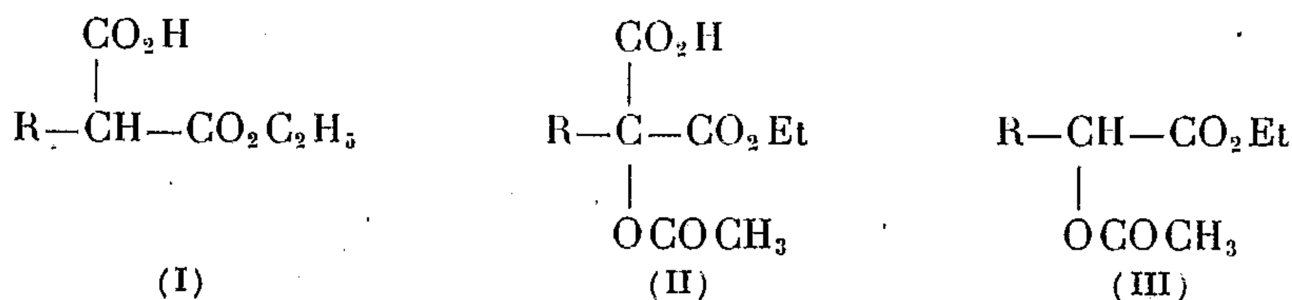
([1]) P. HAGENMULLER et M. RAULT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2758.
([2]) KOHLER et REIMER, *Amer. Chem. J.*, 33, 1905, p. 333.
([3]) A. DORNOW, G. MESSWARB et H. H. FREY, *Chem. Ber.*, 83, 1950, p. 445.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle préparation d'α-acétoxyesters par action du tétracétate de plomb sur les malonates acides d'éthyle monosubstitués.* Note de MM. **Michel Vilkas** et **Massoud Rouhi-Laridjani**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les malonates acides d'éthyle (I) sont aisément oxydés par le tétracétate de plomb en α-acétoxyacides-esters (II) dont la décarboxylation conduit aux acétoxyesters (III) avec un rendement variable selon la nature de R.

Les α-acétoxyesters (III) sont peu connus, sauf pour les premiers termes, et ont été préparés jusqu'à présent à partir des acides carboxyliques par l'intermédiaire des dérivés α-bromé, puis α-acétoxylé.

Nous décrivons une nouvelle méthode, basée sur l'oxydation des acides-esters maloniques (I) par le tétracétate de plomb et qui permet de passer en trois étapes des halogénures RX aux acétoxyesters (III). Alors que l'action de ce réactif sur les malonates neutres est assez lente et nécessite plusieurs heures d'ébullition dans le benzène ([1]), ([2]), les malonates acides d'éthyle sont attaqués beaucoup plus rapidement : en 1 h, dans le benzène à 50°, tout l'oxydant a disparu et le produit de réaction est constitué en majeure partie par l'α-acétoxy-acide-ester malonique (II). Celui-ci conduit par décarboxylation vers 200° à l'α-acétoxyester (III), caractérisé pour $R = n\text{-}C_4H_9$ et $n\text{-}C_7H_{15}$ par saponification en l'α-hydroxyacide correspondant.



Nous avons effectué cette réaction avec les malonates acides suivants, eux-mêmes obtenus par hydrolyse alcaline ménagée à froid des malonates neutres avec un rendement de 60 à 80 % :

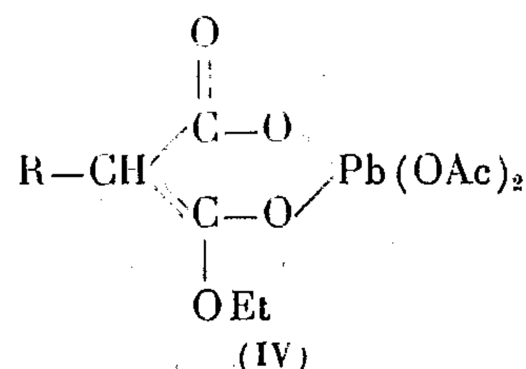
R........................	C_2H_5	$n\text{-}C_4H_9$	$n\text{-}C_7H_{15}$	$i\text{-}C_4H_9$	$sec\text{-}C_4H_9$	Cyclohexyle
Rdt (% de III par rapport à I).	57	60	82	65	37	35

Mode opératoire. — 15 g de *n*-butylmalonate acide d'éthyle dans 300 ml de benzène anhydre sont additionnés de 39 g de tétracétate de plomb à 90 % (quantité équimoléculaire) qui se dissout rapidement par agitation à 50°. On chauffe 1 h à 50°; au bout de ce temps, l'oxydant est totalement consommé. On reprend par l'éther et l'acide chlorhydrique dilué, décante la couche aqueuse renfermant un précipité abondant de chlorure de plomb, lave à l'eau et sèche sur sulfate de soude.

Après évaporation du solvant, le résidu est transvasé dans un ballon à distiller qu'on chauffe au bain d'air vers 200°. Une fois la décarboxylation terminée, on distille et recueille 9,2 g (60 % de la théorie) d'une fraction $É_{12}$ 100-104°; n_D^{19} 1,421, caractérisée comme étant l'α-acétoxyhexanoate d'éthyle par son analyse élémentaire, son indice de saponification et son hydrolyse alcaline en acide α-hydroxyhexanoïque F 60° [litt. ([3]) : F 60-62°]; amide : F 142-144° [litt. ([4]) : F 140-142°].

Avec R = benzyle on observe un noircissement intense et l'extraction d'un produit propre n'a pas pu être faite.

L'aspect remarquable de cette réaction, qui est l'accélération observée par rapport aux malonates neutres, peut s'expliquer par un mécanisme dont la première étape serait la formation d'une combinaison de plomb tétravalent ([5]), probablement chélatée (IV) :



La structure énolique de celle-ci doit faciliter ensuite l'attaque inter- ou intramoléculaire par l'acétoxyle, conduisant à un sel de plomb divalent de (II).

Le complexe en question peut également évoluer d'une façon différente. En effet, si l'on ajoute le tétracétate de plomb à la solution benzénique *bouillante* d'un acide-ester malonique on observe un dégagement de gaz carbonique et une forte diminution du rendement en acétoxyacide-ester. L'absence de parties neutres dans le mélange réactionnel nous fait présumer que ce gaz carbonique ne provient pas de la décarboxylation de l'acide ester, mais d'une décomposition du tétracétate de plomb, catalysée par celui-là. L'étude plus approfondie de cette décomposition est en cours.

Au point de vue préparatif, la réaction conduisant aux acétoxy-esters (III) deviendrait rentable surtout si l'on pouvait accéder directement aux acides-esters maloniques substitués (I) par synthèse directe entre un halogénure d'alcoyle et le malonate acide d'éthyle. Nous exposerons, dans une prochaine publication, les premiers résultats de nos efforts dans ce sens.

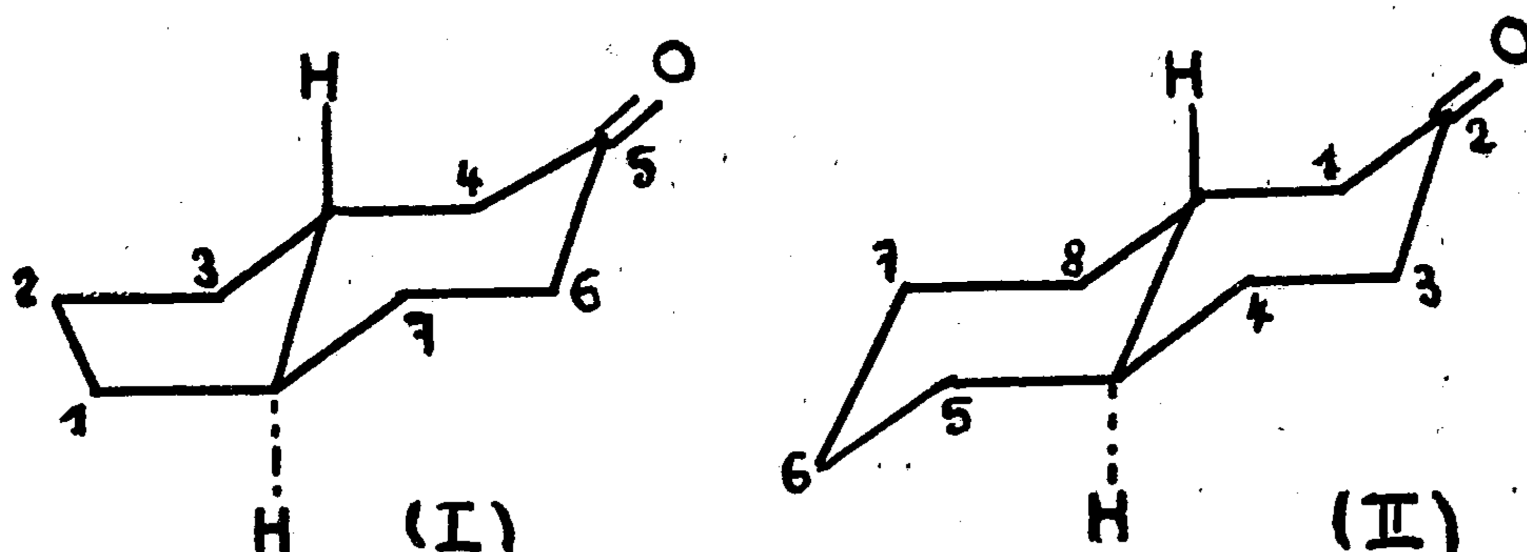
([1]) O. DIMROTH et R. SCHWEIZER, *Ber.*, 56, 1923, p. 1375.
([2]) G. W. K. CAVILL et D. H. SOLOMON, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 4426.
([3]) C. S. MARVEL et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 2838.
([4]) *Beilstein*, 3, p. 332.
([5]) R. CRIEGEE, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 173.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation de la trans-perhydrindanone-5.* Note de MM. **Robert Granger, Henri Técher** et **Jean-Pierre Girard**, présentée par M. Marcel Delépine.

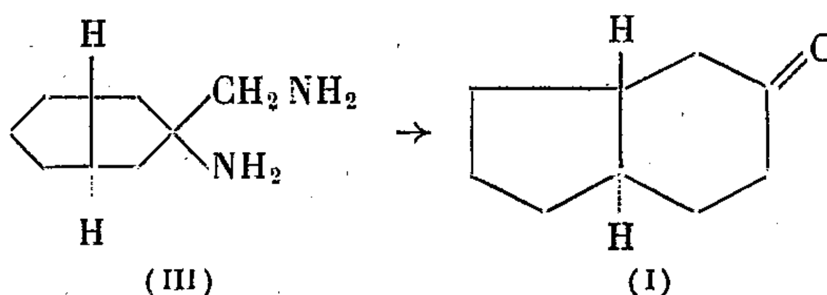
La constitution du trans-perhydrindanol-5 *e* est établie par application de la réaction de Baeyer-Villiger à l'acide trans-perhydrindane-carboxylique-5 *e*. L'hydrogénation de la trans-perhydrindanone-5 par le sodium et l'alcool, ou par $LiAlH_4$ ne conduit qu'à l'alcool *e*; la voie catalytique au platine en milieu acétique donne un mélange d'alcool *e* et d'alcool *a* dans le rapport 3 : 1.

La conformation « chaise » de la chaîne cyclohexanique dans le trans-perhydrindane est imposée par le cycle pentagonal, selon une interaction de cycles comparable à celle qui existe dans la trans-décaline. L'étroite analogie de structure entre ces édifices bicycliques trans, doit se répercuter sur les propriétés des deux cétones analogues : trans-perhydrindanone-5 (I) et trans-décalone-2 (II).



L'objet de la présente Note est précisément de comparer l'orientation de la réaction d'hydrogénation de la trans-perhydrindanone-5 avec celle, bien connue, de la décalone-2 ([1]).

Trans-perhydrindanone-5. — La trans-perhydrindanone-5 a été obtenue en 1957, par R. Granger, P. Nau et Mme J. Nau ([2]). Comme deux d'entre nous l'ont signalé ([3]), elle est plus aisément préparée par désamination nitreuse de l'aminométhyl-3 amino-3 trans-bicyclo-[3.3.0] octane (III).

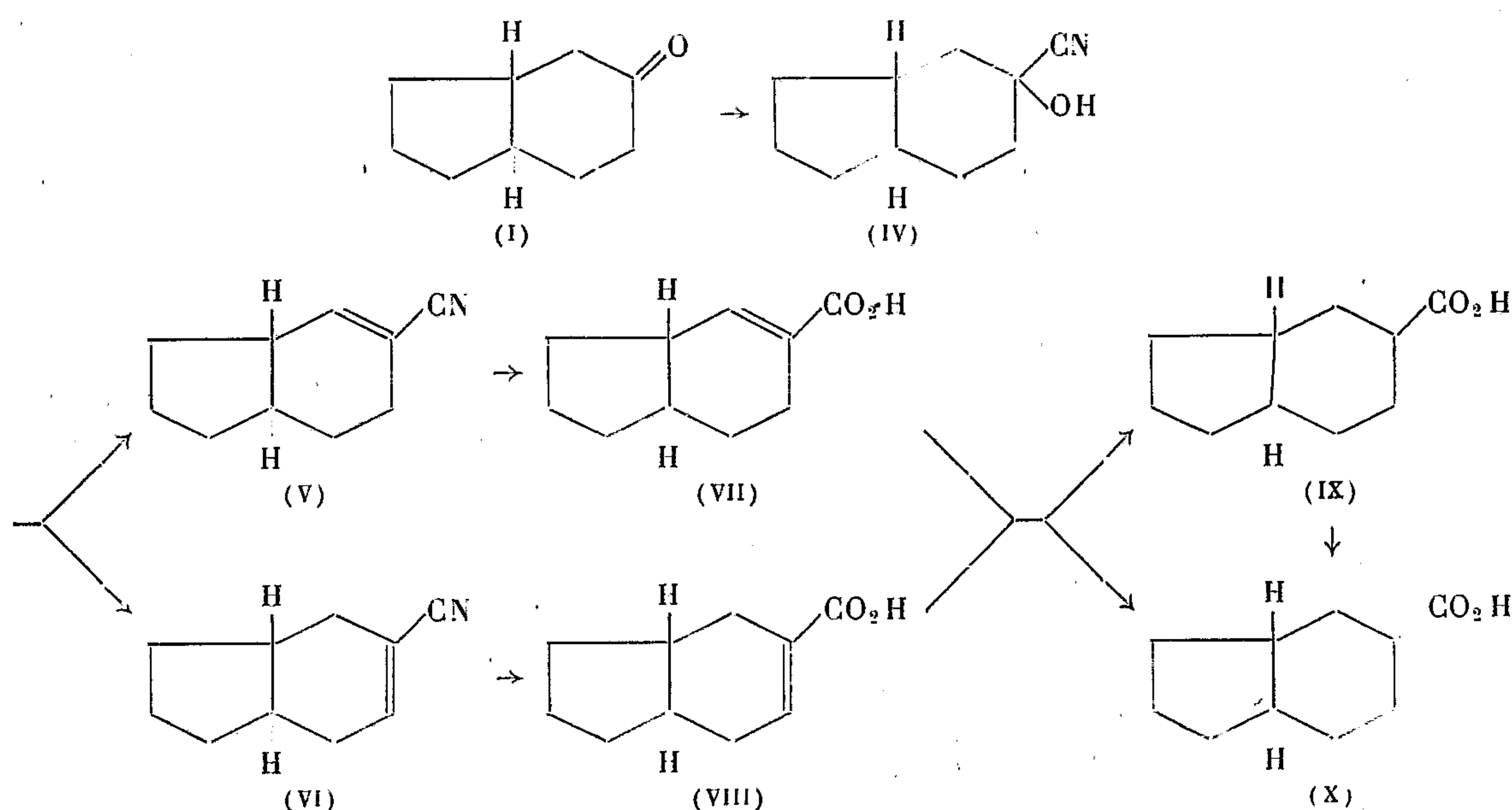


Acide trans-perhydrindane-carboxylique-5 e et trans-perhydrindanol-5 e. — Les deux trans-perhydrindanols-5 étaient inconnus. L'un d'entre eux, l'alcool équatorial (6 α-bicyclo-[4.3.0] nonanol-3 α) a été obtenu à partir

de l'acide trans-perhydrindane-carboxylique-5 *e*, de structure certaine, dont la configuration découle du procédé même de synthèse qui suit : la trans-perhydrindanone-5 (I) fixe l'acide cyanhydrique, en donnant le cyano-5 trans-perhydrindanol-5 (IV); liquide $É_{0,5}$ 127-128° (Rdt 68 %).

Celui-ci est déshydraté par le chlorure de thionyle et la pyridine en un mélange de cyano-5 tétrahydroindanes (V et VI) F 37-38°; $É_{13}$ 125°. L'hydratation par chauffage sous reflux avec la potasse alcoolique le transforme en acides α-éthyléniques correspondants (VII et VIII) d'où l'on sépare l'un des isomères F 185° ($\lambda_{max} = 218$ mμ; $\log \varepsilon = 3{,}992$).

Enfin, l'hydrogénation par le platine d'Adams en milieu acétique donne un mélange des deux acides trans-perhydrindane-carboxyliques-5 isomères (IX et X) F 60°.

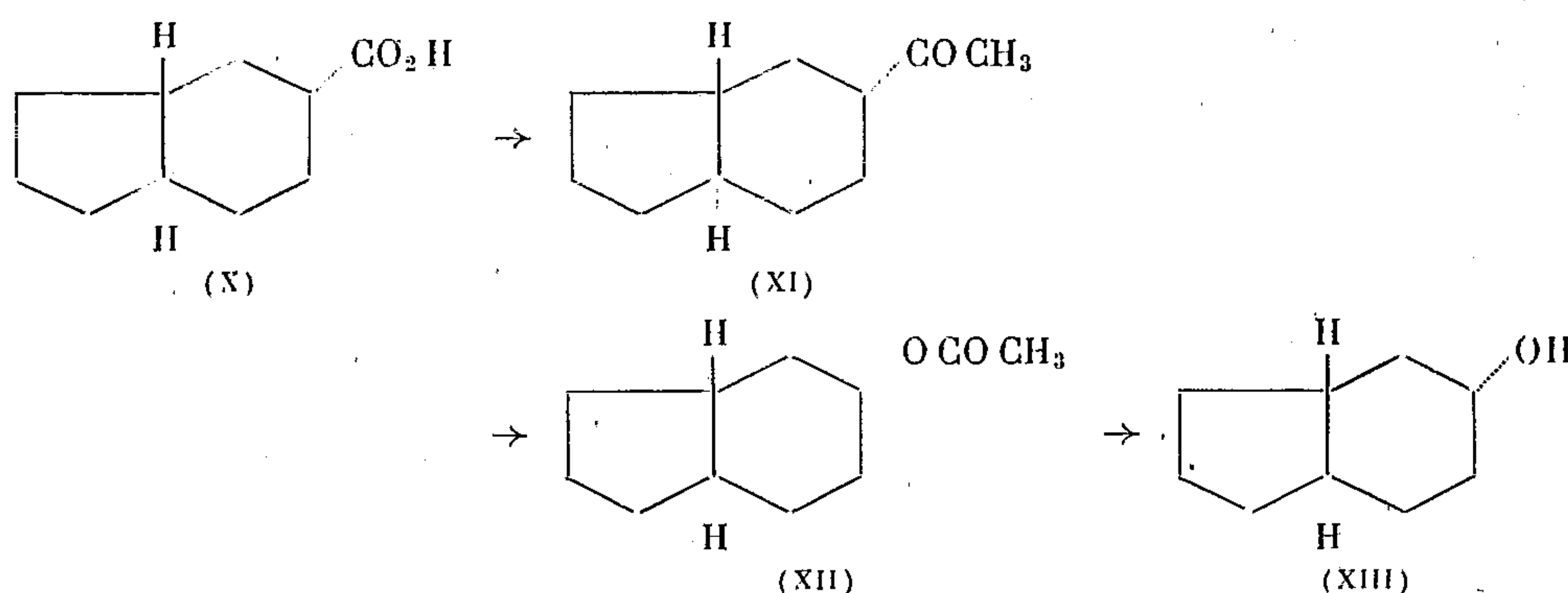


L'acide axial (6 α-bicyclo-[4.3.0] nonane-carboxylique-3 β) (IX) contenu dans le mélange a été transformé par épimérisation en acide équatorial (6 α-bicyclo-[4.3.0] nonane-carboxylique-3 α) plus stable. Pour cela, le mélange est traité par le diazométhane, puis l'ester méthylique est chauffé 8h sous reflux avec une solution méthanolique de méthoxyde de sodium. Après saponification, on n'isole que l'acide équatorial (X) stable F 99-100°, dont l'amide fond à 207-208°.

Le trans-perhydrindanol-5 *e* résulte de l'application de la réaction de Baeyer-Villiger à l'acide *e*.

L'acide (X), traité par le méthyllithium donne naissance à l'éthylone-5 trans-perhydrindane *e* (XI); liquide $É_{23}$ 97°; n_D^{22} 1,4840 (Rdt 81 %). Cette cétone est oxydée par l'acide perbenzoïque en acétate de trans-perhydrindanol-5 *e* (XII); liquide $É_{14}$ 120-123°, n_D^{22} 1,4751. Enfin, après

saponification, on isole le trans-perhydrindanol-5 *e* (XIII) (phényluréthanne F 147°).



Hydrogénation de la trans-perhydrindanone-5. — La connaissance du trans-perhydrindanol-5 *e* (XIII) est suffisante pour identifier le second isomère : trans-perhydrindanol-5 *a* (6 α-bicyclo-[4.3.0] nonanol-3 β).

a. Hydrogénation par l'alcool et le sodium. — La réaction ne conduit qu'au trans-perhydrindanol-5 *e*, liquide $É_{13}$ 111°; phényluréthanne F 147°, avec un rendement très satisfaisant (85 %). Rappelons que la trans-décalone-2 se comporte d'une manière rigoureusement identique, en donnant uniquement l'alcool équatorial ([1]).

b. Hydrogénation par l'hydrure double de lithium et d'aluminium. —En milieu éthéré, la trans-perhydrindanone-5 est transformée uniquement en trans-perhydrindanol-5 *e*, avec un rendement de 85 %.

c. Hydrogénation catalytique au platine en milieu acétique. — Dans ce cas, la réaction conduit, avec un rendement de 92 %, au mélange des deux alcools. Le fractionnement des phényluréthannes montre que le mélange des alcools est constitué par 3 parties d'isomère équatorial (phényluréthanne F 147°), pour une partie d'isomère axial (phényluréthanne F 113°). Dans cette réaction, la trans-perhydrindanone-5 se comporte comme la trans-décalone-2 (I). Le trans-perhydrindanol-5 *a* est épimérisé, par chauffage en présence de sodium, en alcool *e*, ce qui explique le résultat de l'hydrogénation par l'alcool et le sodium.

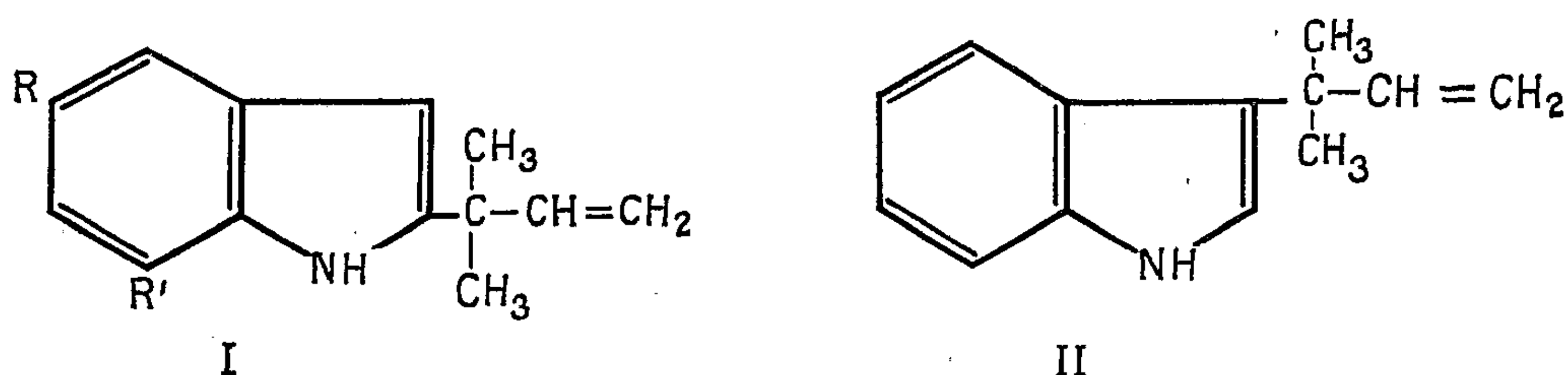
Cette étude comparative démontre donc l'étroite analogie des deux cétones et, par suite, permet de supposer que celles-ci présentent des conformations très voisines.

(1) W. Hückel, *Ann. Chem.*, 451, 1927, p. 109.
(2) R. Granger, P. Nau et Mme J. Nau, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 176.
(3) R. Granger et H. Techer, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 474.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le ter-butyl-3 indole et l'échinuline.* Note (*) de M. **Serge David**, transmise par M. Raymond Cornubert.

La préparation, pour la première fois, du ter-butyl-3 indole, nous a permis un premier examen de ses propriétés [1]. Il subit une désalcoylation par l'acide bromhydrique à 48 % à l'ébullition avec dégagement de bromure de butyle tertiaire. Ce liquide difficile à caractériser en petite quantité, a été reconnu par chromatographie de vapeur, avec deux remplissages de colonne différents, (« Apiezon », à 58° et « Ucon polar », à 52°). Avec le réactif de Denigès au sulfate mercurique [2], nous avons obtenu le précipité jaune caractéristique de la présence de composés faciles à convertir en éthylénique. On n'observe rien d'analogue avec le ter-butyl-2 indole.



Ceci nous conduit à réexaminer la formule partielle (I) proposée pour l'échinuline [3]. En effet, son dérivé hexahydrogéné, où la chaîne latérale est saturée donne du bromure d'amyle tertiaire dans les mêmes conditions [4]. De l'examen des réactions des autres corps de cette série, les auteurs ont conclu que ce ne pouvait être une réaction de désalcoylation banale d'un oxygène ou d'un azote, mais qu'il devait y avoir une rupture entre carbones très remarquable dans ces conditions. En raison de la propriété analogue du ter-butyle-3 indole, nous considérons qu'il y a lieu d'examiner la formule révisée (II) où le substituant est en position 3 de l'indole :

a. Le test d'Ehrlich. — La coloration violette intense n'apparaît instantanément ni avec l'échinuline ni avec le ter-butyl-3 indole. Cherchant à préparer ce dernier par cyclisation Fischer en présence de chlorure de zinc de la phénylhydrazone du diméthyl-3.3 butanal, nous n'avons obtenu que le ter-butyl-2 indole qui donne une réaction d'Ehrlich intense. On l'observe aussi après un court chauffage de l'isomère en 3 dans l'acide polyphosphorique. Un traitement analogue de l'échinuline conduit à une coloration bleue. Si les auteurs cités ont observé une réaction positive dans l'acide sulfurique concentré, il est bien possible que ce soit l'effet d'une isomérisation préalable.

b. Spectre ultraviolet. — Nos indoles synthétiques et les dérivés de l'échinuline se classent en deux groupes :

1. Le triméthyl-2.5.7 indole, le ter-amyl-2 indole ([7]) et la base obtenue par pyrogénation du sel d'un acide dérivé de l'échinuline hydrogénée ([6]), présentent près du visible un maximum général très voisin de 274 mμ.

2. Le ter-butyl-3 indole, l'échinuline, l'hexahydroéchinuline, les désoxyéchinulines ([5]), bases qui en dérivent dans des conditions qui n'isomérisent pas le ter-butyl-3 indole, présentent le maximum correspondant au voisinage de 280 mμ ($\pm$ 2 mμ).

Ces faibles variations sont très visibles sur les figures où sont portés des spectres appartenant aux deux types.

Les composés du groupe 2 donnent une réaction d'Ehrlich faible ou nulle. Ceux dont la chaîne latérale est saturée sont désalcoylés par l'acide bromhydrique. Nous pensons qu'ils ont la même formule partielle du type (II). Ceux du groupe 1 donnent la réaction d'Ehrlich et ne sont pas désalcoylables. La base de pyrogénation aurait donc une structure du type (I), provenant d'une isomérisation au cours de la pyrogénation, qui n'est pas invraisemblable. Le chauffage du ter-butyl-3 indole à 400° fait apparaître des produits à réaction d'Ehrlich positive.

Nous nous proposons de voir si les réactions d'ouverture par oxydation du cycle indolique, et de copulation avec les diazoïques, qui sont en faveur de la structure (I) pour l'échinuline, peuvent s'accompagner d'isomérisation sur notre composé modèle.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

([1]) M. A. Colle et S. David, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2226.
([2]) G. Deniges, *ibid.*, 126, 1898, p. 1277.
([3]) C. Casnati, A. Quilico et C. Cardani, *Gazz. chim. ital.*, 90, 1960, p. 451.
([4]) A. Quilico, C. Cardani et F. Piozzi, *ibid.*, 85, 1955, p. 211.
([5]) A. Quilico, C. Cardani et F. Piozzi, *ibid.*, 88, 1958, p. 125.
([6]) A. Quilico, C. Cardani et F. Piozzi, *ibid.*, 85, 1955, p. 3.
([7]) J. Monnier, *Thèse*, Nancy, 1959.

(Faculté des Sciences de Nancy, Laboratoire de Chimie organique.)

CATALYSE ORGANIQUE. — *Isomérisation d'hydrocarbures saturés bicycliques par un catalyseur au platine sur support acide.* Note (*) de MM. **Raymond Maurel** et **Jean-Eugène Germain**, présentée par M. Paul Pascal.

Le méthyl-2 bicyclo-[2.2.1] heptane et le bicyclo-[3.2.1] octane, au contact du platine déposé sur silice-alumine, à 250°, donnent un mélange d'hydrocarbures saturés bicycliques. On retrouve les structures déjà obtenues par isomérisation des oléfines correspondantes sur le catalyseur silicophosphorique, ce qui confirme le mécanisme d'action des catalyseurs bifonctionnels.

Nous avons étudié l'isomérisation de deux hydrocarbures bicycliques par le platine déposé sur silice-alumine.

Le méthyl-2 bicyclo-[2.2.1] heptane (II) est préparé par hydrogénation totale du produit de la synthèse diénique entre le cyclopentadiène et l'acroléine, selon (1) et (2).

Le bicyclo-[3.2.1] octane (III) est le produit d'hydrogénation du bicyclo-[3.2.1] octène-2, lui-même préparé par déshydratation isomérisante de l'hydroxyméthyl-2 bicyclo-[2.2.1] heptane par l'acide phosphorique, selon (3). Le bicyclo-[3.2.1] octène brut obtenu a été purifié par recristallisations dans l'acide acétique, puis le carbitol, et sublimation, jusqu'à une pureté supérieure à 99 % à la chromatographie (F 131°).

Ils ont été injectés, purs, ou en solution à 20 % dans le benzène, dans un réacteur (4) contenant 22,5 mg de platine déposé sur 2,25 g de silice-alumine à 6 % d'alumine, et dilué par 10 g d'alumine, maintenu à 250 °C. Pour une vitesse de liquide de 6 ml/h, le temps de contact est de l'ordre de 1 mn.

Dans ces conditions expérimentales, alors qu'ils restent pratiquement inchangés par passage sur platine-alumine, sur silice-alumine, ou sur alumine, ces carbures sont fortement isomérisés par le platine-silice-alumine. Les catalysats contiennent, à côté d'une faible quantité d'aromatiques en C_8, quatre constituants principaux que nous avons identifiés aux hydrocarbures bicycliques suivants, d'après les temps de rétention à la chromatographie en phase vapeur (phtalate de nonyle, 130°) :

(I) : Méthyl-1 bicyclo-[2.2.1] heptane;

(II) : Méthyl-2 bicyclo-[2.2.1] heptane ou méthyl-7 bicyclo-[2.2.1] heptane (II');

(III) : Bicyclo-[3.2.1] octane ou bicyclo-[2.2.2] octane (III');

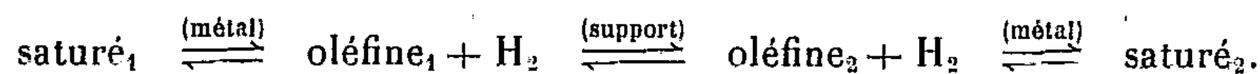
(IV) : Bicyclo-[3.3.0] octane.

La composition de deux catalysats typiques est donnée par le tableau ci-dessous :

Hydrocarbure de départ.	Catalysat (%).				
	(I).	(II) + (II').	(III) + (III').	(IV).	Aromatiques.
(II)	45	40	5	5	5
(III)	2	6	70	20	2

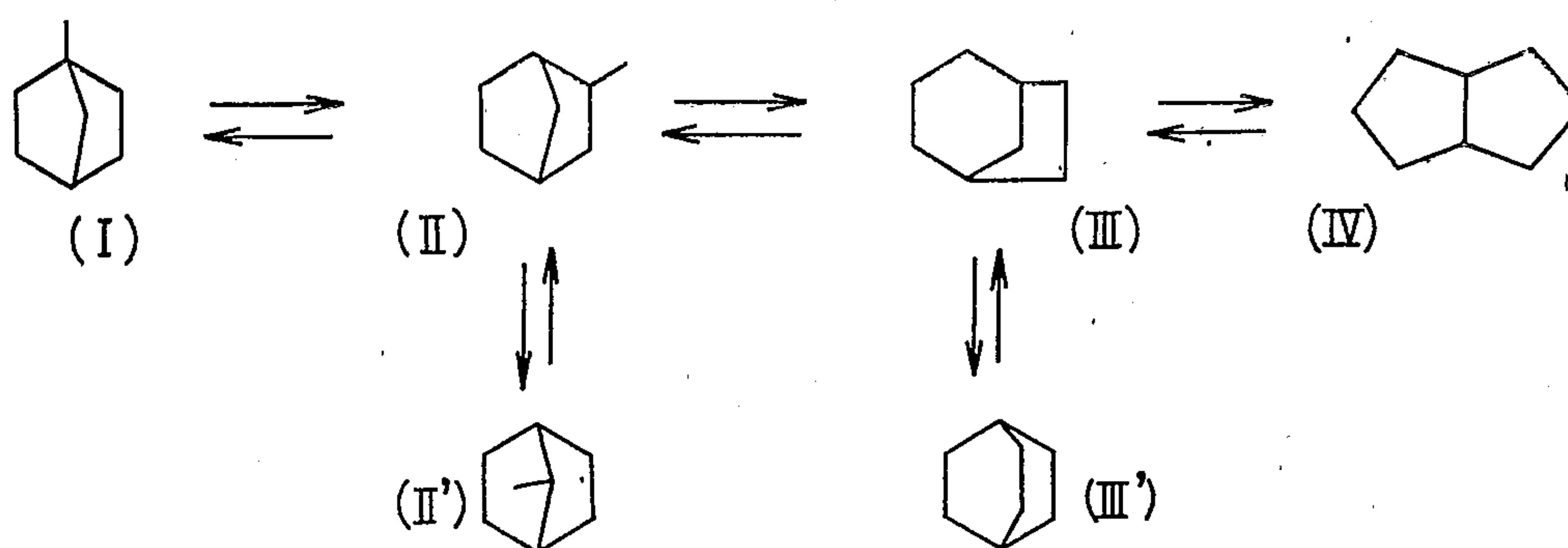
Le constituant (I) a pu être séparé par distillation (pureté 93 %). Son spectre infrarouge est superposable à celui d'un méthyl-1 bicyclo-[2.2.1] heptane authentique ([5]). Le méthyl-1 bicyclo-[2.2.1] heptène-2 a été trouvé dans les produits d'isomérisation des oléfines bicycliques en C_8 ([5]).

Ainsi, les carbures saturés bicycliques, sur ce catalyseur et les oléfines correspondantes, sur les catalyseurs acides ([6]), ([7]), subissent les mêmes transformations structurales. C'est un argument supplémentaire en faveur du mécanisme déjà proposé ([4]), ([8]) pour l'isomérisation des hydrocarbures saturés sur les catalyseurs bifonctionnels par l'intermédiaire d'oléfines :



$$\text{saturé}_1 \overset{\text{(métal)}}{\rightleftharpoons} \text{oléfine}_1 + H_2 \overset{\text{(support)}}{\rightleftharpoons} \text{oléfine}_2 + H_2 \overset{\text{(métal)}}{\rightleftharpoons} \text{saturé}_2.$$

Ce mécanisme conduit au schéma réactionnel suivant :



en admettant pour la réaction (III) ⇌ (IV) l'intermédiaire d'un ion carbonium non classique ([7]).

Bien que nous n'ayons pas pu séparer les couples (II)+(II') et (III)+(III') par chromatographie, les analyses effectuées (ci-dessus) montrent clairement que les réactions directes sont bien celles du schéma théorique : (I) ⇌ (II), (II) ⇌ (III) et (III) ⇌ (IV), en effet :

— A partir de (II), on obtient surtout (I);

— (III) se transforme principalement en (IV);

— (III) fournit 6 % de (II), mais seulement 2 % de (I), alors que l'équilibre (I) ⇌ (II) correspond certainement à plus de 50 % de (I), ce qui prouve la filiation : (III) → (II) → (I).

La seule différence entre l'isomérisation des saturés sur le catalyseur bifonctionnel et celle des oléfines sur le catalyseur acide est d'ordre quantitatif : les oléfines donnent très rapidement la structure (IV), la plus stable ([7]), tandis que les saturés réagissent ici plus difficilement. L'étape la plus lente est la transformation (II) ⇌ (III). Il faut remarquer qu'elle est la seule qui fasse intervenir un carbonium primaire.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

([1]) O. DIELS et K. ALDER, *Ann. Chem.*, 460, 1928, p. 98.

([2]) N. D. ZELINSKI, B. A. KAZANSKI et A. F. PLATE, *Ber. der. deut. Chem. Gesel.*, 66 B, 1933, p. 1415.

([3]) K. ALDER, H. KRIEGER et H. WEISS, *Ber. der. deut. Chem. Gesel.*, 88, 1955, p. 144.

(4) R. Maurel et J. E. Germain, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 930.
(5) M. Blanchard, Communication personnelle.
(6) J. E. Germain et M. Blanchard, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3301.
(7) J. E. Germain et M. Blanchard, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 473.
(8) G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken et A. G. Oblad, *Ind. Engng. Chem.*, 45, 1953, p. 134.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Lille.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence et l'âge d'un granite à hypersthène d'affinité charnockitique dans le massif de l'Agly (Pyrénées-Orientales).* Note (*) de M. **Gérard Guitard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les terrains profonds du massif de l'Agly, appartenant au domaine nord-pyrénéen, sont essentiellement formés de gneiss et de migmatites renfermant des massifs de granite d' « anatexie » [1].

Nous avons récemment reconnu [2] dans la partie orientale du massif une série de métamorphisme général constituée par les gneiss de Caramany à la base et les gneiss de Belesta au sommet. Les gneiss de Caramany sont à grenat et hypersthène et leur faciès métamorphique correspond au faciès granulite d'Eskola. Ils sont de plus très fortement tectonisés (gneiss syntectoniques à linéations) suivant un régime de plis couchés isoclinaux, d'amplitude décimétrique ou métrique, orientés Nord-Nord-Est. Au sein de ces gneiss on a identifié deux niveaux principaux de cipolins, l'un dans les gneiss de Belesta, l'autre dans les gneiss de Caramany.

La présence de gneiss appartenant au faciès « granulite » nous a conduit à examiner en détail les massifs de granite profonds. L'un de ces massifs, le granite d'Ansignan, s'est révélé être, à l'affleurement et au microscope, un granite à grenat [1] où l'hypersthène est un minéral très fréquent.

Le granite d'Ansignan affleure dans la partie occidentale du massif de l'Agly depuis le Sud-Ouest de Felluns jusqu'au Sud de Caramany sur une longueur Est-Ouest de 9 km. Au Sud il disparaît sous la couverture mésozoïque qui transgresse le massif ancien; au Nord au contraire il passe à une vaste zone de migmatites grenatifères. C'est un granite de grain grossier où l'on peut reconnaître trois entités pétrographiques ayant souvent une disposition en gros bancs ou litée :

— un faciès de granite porphyroïde, le plus répandu, est caractérisé par de grandes orthoses [3] idiomorphes avec oligoclase, grenat, hypersthène, biotite et quartz. Parfois le grenat disparaît alors que l'hypersthène associé à la biotite devient très abondant (La Palmade) et que les feldspaths potassiques prennent une couleur jaune verdâtre (cassonade ?). Cette roche évoque les célèbres « arendalites » de Norvège;

— un faciès leucocrate, souvent surchargé de grenats et où l'hypersthène est rare;

— un faciès basique, de grain habituellement moins grossier, qui est une quartz-diorite à hypersthène et andésine passant localement à des gabbros noritiques. Ces formations, parfois chargées d'ilménite, de disposition franchement litée, sont analogues aux gneiss à hypersthène et ilménite de la série métamorphique [2].

La disposition d'ensemble du massif granitique est stratoïde et concordante avec les assises gneissiques. Au Sud de Caramany, le granite dont

la masse s'amincit vers l'Est, passe latéralement aux gneiss du faciès « granulite ». Cette disposition, l'existence d'une véritable relique stratigraphique (« ghost stratigraphy ») conservée sous forme d'enclaves et de septa, la disposition habituellement litée des divers faciès dont l'orientation est concordante avec celle des terrains encaissants, prouvent la mise en place, par remplacement, du massif granitique. Les terrains remplacés appartiennent, en tout ou en partie, aux gneiss de Caramany à hypersthène et grenat. Il y a donc équilibre paragénétique entre le granite et les terrains encaissants appartenant tous deux à la catazone de haut degré. Ceci confirme l'isozonalité des granites profonds dans les Pyrénées orientales [3].

La fréquence de l'hypersthène dans le granite d'Ansignan et sa position au sein d'une série de gneiss de faciès granulite suffisent à prouver *l'affinité charnockitique* de ce massif grenu si l'on considère que les charnockites *sensu stricto* sont des granites à hypersthène (birkremite). De telles roches, jusqu'ici inconnues en France, sont rares en Europe (Norvège, Finlande).

La mise en place du granite d'Ansignan s'est opérée en régime surtout statique, comme en témoignent l'aspect idiomorphe ou subidiomorphe des feldspaths et la présence de grands pœciloblastes de grenats, atteignant jusqu'à 10 cm, dont l'aspect évoque les taches de cordierites de quelques granites du Massif Central. Si les enclaves du granite montrent souvent des plis, ceux-ci ont un style et une orientation conformes à ceux de la série gneissique encaissante et sont donc conservés dans le granite post-tectonique à l'état de relique.

Les massifs de charnockite sont généralement en liaison avec des orogènes précambriens. Ce n'est pas le cas du massif d'Ansignan dont l'âge paléozoïque, et très probablement hercynien, a pu être prouvé. En effet, le granite à hypersthène remplace une série gneissique antérieurement plissée (*cf.* ci-dessus). Or le plissement dans les gneiss, qu'on retrouve dans les enclaves du granite, a pu être suivi dans la couverture paléozoïque du massif gneissique jusque dans l'Ordovicien supérieur avec même style tangentiel et même orientation (axe de plis et de linéation Nord-Nord-Est). Le granite d'Ansignan est donc post-tectonique par rapport à cette phase de plissement, bien connue également dans la zone axiale voisine où l'âge hercynien est certain [4].

En conclusion l'existence d'un massif de granite à hypersthène dans l'Agly confirme bien l'individualité pétrographique du domaine nord-pyrénéen par rapport à celui de la zone axiale.

(*) Séance du 10 octobre 1960.

(1) E. Raguin, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1938, p. 11-35.

(2) G. Guitard et E. Raguin, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2385.

(3) G. Guitard, E. Raguin et G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Min. Cris.*, 83, 1960, p. 48-56.

(4) G. Guitard, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, 1960 (sous presse).

(*Bureau de Recherches géologiques et minières, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *L'extension du Bajocien sur la bordure septentrionale du bassin de Paris.* Note (*) de MM. **Alexis Bouroz** et **Antoine Bonte**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Deux sondages profonds en Picardie (Vermandovillers et Coulonvillers) ont montré, entre Bathonien et Paléozoïque, des formations marines attribuables au Bajocien moyen.

Le Service géologique des Houillères du bassin du Nord et du Pas-de-Calais a fait exécuter, au cours des dernières années, une série de seize sondages pour reconnaître la structure du Paléozoïque et la présence éventuelle de Houiller dans le Synclinorium de Dinant, en France. Parmi ceux-ci, quatorze sondages ont été creusés dans la région de Doullens où un synclinal houiller a pu être localisé ([1]); les deux autres, Vermandovillers et Coulonvillers (Somme), dont il va être question ici, ont été placés en vue de résoudre le problème plus général de la limite sud du Synclinorium de Dinat *sensu stricto.*

Presque tous ces sondages ont été creusés en carottage continu au diamant, ce qui a permis des observations précises, aussi bien dans le Secondaire que dans le Primaire, dont la reconnaissance était l'objectif principal de la campagne.

La traversée des morts-terrains a apporté sur la composition et la distribution du Jurassique des résultats extrêmement intéressants qui feront l'objet de Mémoires ultérieurs. Notons toutefois dès maintenant que l'ensemble du Jurassique a donné lieu à des corrélations précises, d'une part avec les affleurements de l'Est et du Boulonnais, d'autre part avec les sondages anciens de Péronne, Saigneville et Amiens ([2]).

Le Bathonien, en particulier, traversé dans tous les sondages, présente les trois faciès caractéristiques de la bordure nord-orientale du bassin de Paris (supérieur : oolithique; moyen : récifal, non oolithique; inférieur : oolithique, gréseux et argileux) avec des nuances qui établissent la transition entre Aisne, Ardennes et Boulonnais.

La plupart des sondages ont atteint le Palézoïque directement sous ce Bathonien classique; mais les sondages de Vermandovillers et de Coulonvillers ont apporté un élément nouveau sous la forme d'une intercalation de type Dogger, entre Bathonien et Primaire.

A Vermandovillers notamment, sous un Bathonien inférieur oolithique, puis marno-gréseux à débris ligniteux, épais de 16,85 m (615,15 à 632), la sonde a traversé les formations suivantes entre 632 et 633,90 :

— calcaire oolithique à oolithes pulvérulentes, gris clair ou jaunâtres et à débris organiques (Lamellibranches, Entroques, Polypiers);

— à 633, lumachelle jaunâtre à Ostréidés (niveau à *Ostrea acuminata*);

— à 633,80, calcaire à Polypiers.

Ces faciès, malgré leur faible épaisseur totale (1,90 m), représentent de façon indubitale le sommet du Bajocien moyen, dans le sens généralement admis pour la région ([3]), ainsi qu'il apparaît dans la région de Mézières où les récifs à Polypiers sont surmontés par des lumachelles rougeâtres à *Ostrea acuminata.*

A Coulonvillers, la présence de calcaire à Polypiers à 435,70, sous des marnes gris foncé plus ou moins gréseuses et immédiatement au-dessus du Primaire atteint à 435,76, confirme la légitimité de cette interprétation.

On se trouve ainsi en présence de deux témoins de l'avancée extrême du Bajocien dont les rivages ont été débordés par la transgression bathonienne.

On ne sait pas encore si le Bajocien existe sous le Boulonnais, ni sous quelle forme il se présente, s'il existe. Mais, pour le moment, les éléments apportés par les deux sondages de Vermandovillers et de Coulonvillers permettent de poser deux jalons importants entre le Bajocien des Ardennes et celui de Normandie.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

([1]) A. BOUROZ, *Ann. Soc. géol. Nord*, 80, fasc. 2, 1960.

([2]) E. LEROUX et P. PRUVOST, *Ann. Soc. géol. Nord*, 60, 1935, p. 70.

([3]) A. BONTE, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 42, n° 205, 1941, p. 148, tableau C.

(Service géologique des Houillères du Nord et du Pas-de-Calais,
et Laboratoire de Géologie appliquée
de la Faculté des Sciences de Lille.)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de sphérules cosmiques dans des roches sédimentaires.* Note (*) de M. **Yves Gourinard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En 1877, John Murray ([1]), décrivant les dépôts de mer profonde qui venaient d'être recueillis par le *Challenger*, montra qu'on pouvait en extraire, au moyen d'un barreau aimanté, de petites particules parfaitement sphériques, et dont le diamètre est le plus souvent compris entre 30 et 300 μ. Leur surface est constituée par une couche brillante d'oxyde de fer magnétique, tandis que leur noyau est en fer, avec parfois du nickel et du cobalt. A l'exception des plus petites, elles ont presque toujours une petite dépression, en un point de la surface de la sphère.

Comme les météorites ferreuses subissent une véritable combustion pendant le trajet à travers l'atmosphère, elles se couvrent d'une couche d'oxyde magnétique; or cette couche se trouve être absolument semblable à celle de ces particules sphériques; Murray pensa donc que les particules en question provenaient de la solidification rapide, dans la haute atmosphère, de gouttelettes de fer arrachées à des météorites ferreuses, au cours de leur fusion partielle; il les nomma en conséquence « sphérules cosmiques ».

Depuis, plusieurs astronomes ont récolté de telles sphérules, généralement dans les particules solides obtenues comme résidus de fusion de la neige. Ces récoltes sont presque toujours plus abondantes après les grandes pluies d'étoiles filantes, ce qui prouve bien l'origine cosmique de la plupart de ces sphérules. Des photographies de ces corpuscules, dues à Warren J. Thomsen, ont paru en 1953 dans *Sky and Telescope*.

Les croisières océanographiques récentes ont retrouvé en abondance ces sphérules cosmiques dans les dépôts de mer profonde.

H. Pettersson ([2]), au moyen d'un séparateur électromagnétique puissant, a récolté entre plusieurs centaines et plusieurs milliers de sphérules par kilogramme de sédiment, dans les argiles rouges de grande profondeur du Pacifique. Comme ces récoltes ont été obtenues à tous les niveaux des longues carottes provenant de l'expédition de *l'Albatross* (1947-1948), et comme ces carottes incluent des dépôts vieux d'une dizaine de millions d'années, on peut donc dire que ces sédiments à sphérules cosmiques s'accumulent, à vitesses excessivement faibles, depuis à peu près le milieu de l'époque pliocène, pour le moins.

Au cours de la croisière de la *Galathea* (1950-1952), un « rateau magnétique » ratissa environ 45 000 m^2 de grands fonds et recueillit plusieurs centaines de sphérules, dont plusieurs atteignaient des dimensions millimétriques. Il fut donc possible d'y tailler des lames minces qui montrèrent la présence, en plus de la magnétite et des ferronickels, de divers matériaux

connus des météorites (carbure de nickel, lamelles de graphite, pentlandite, etc.). Ces faits confirment donc l'origine cosmique des sphérules ([3]).

Jusqu'à présent, par conséquent, les sphérules cosmiques ont été obtenues à partir de deux sources : les précipitations atmosphériques (généralement les neiges ou les glaces), et les boues des grands fonds océaniques, qui sédimentent très lentement. Bien que l'abondance des sphérules ainsi trouvées ait souvent surpris les observateurs, il leur a paru inutile d'entreprendre de les rechercher dans les roches sédimentaires ou dans les sédiments autres que ces boues bathypélagiques, car chaque sphérule y serait « emballée dans une énorme quantité de matériel terrestre » [([2]), p. 126)].

Nous avons, malgré tout, entrepris cette recherche apparemment vouée à l'échec, parce qu'il n'était pas absolument exclu que les quantités de sphérules formées aient pu être plus importantes dans le passé géologique.

Après de longs tâtonnements, nous avons été conduit à abandonner les appareillages électromagnétiques à champ puissant, mais où les particules du sédiment traversent le champ magnétique à l'état de suspension dans un courant liquide; nous avons finalement atteint notre but en faisant sédimenter les particules dans une masse d'eau immobile, le triage s'effectuant simplement, au cours de la chute des particules, dans l'entrefer d'aimants permanents.

Avec cet appareillage extrêmement simple, nous avons d'abord commencé à étudier les argiles pliocènes des environs d'Alger, qui doivent être à peu près du même âge que les plus anciens sédiments examinés par H. Pettersson. Ces argiles pliocènes nous ont effectivement fourni des sphérules, mais il semble qu'on puisse dès maintenant avancer que leur taille moyenne est inférieure à celle des sphérules des boues plio-actuelles du Pacifique (la classe de 10 à 20 μ serait la plus répandue). Leur abondance paraît en outre plus considérable : on aurait environ de 100 à 400 sphérules par kilogramme d'argile, c'est-à-dire de 5 à 10 fois moins que dans les boues rouges, alors que la vitesse de sédimentation de ces argiles pliocènes d'Alger semble être de 50 à 100 fois supérieure à celle des boues rouges, puisque leur épaisseur dépasse 500 m.

Ce premier résultat nous a conduit à étendre immédiatement nos investigations à des roches plus anciennes. Un échantillon de marnes très calcaires rapportées à la partie supérieure de l'étage bajocien et récoltées à Tagremaret (Dominique Luciani, Oranie) par J. Lucas, nous a également fourni des sphérules, mais en proportion qui semble nettement moins forte, si on la rapporte à la masse totale de la roche (quelques dizaines par kilogramme tout au plus).

Comme les données concernant les âges absolus ne permettent pas encore de déterminer véritablement les vitesses de sédimentation de ces marnes, il est prématuré de conclure à une variation du nombre de sphérules formées en un même temps, aux diverses époques, d'autant plus qu'il n'est pas encore certain que leur sédimentation n'est pas perturbée par

des facteurs océanographiques locaux, même au grand large, ou par des remaniements sélectifs.

Ces premiers résultats nous incitent cependant à entreprendre une étude systématique de la question; en effet s'il existait, au cours des temps géologiques, des variations dans l'abondance des sphérules ou dans la répartition de leurs tailles, on pourrait ainsi définir des repères stratigraphiques exceptionnels : ils seraient strictement contemporains et, en outre, les corrélations ainsi obtenues pourraient s'étendre à toute la surface de la planète.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) J. MURRAY, *Proc. roy. Soc. Edimb.*, 9, n° 96, 1876-1877, p. 247.

(2) H. PETTERSSON, *Scientific American*, février 1960, p. 123-132.

(3) A. F. BRUNN, E. LANGER et H. PAULY, *Deep-sea Research*, 2, n° 3, avril 1955, p. 230-246.

(*Faculté des Sciences d'Alger.*)

MÉTALLOGÉNIE. — *Minéralisations hydrothermales et structures centrées.* Note (*) de M. **Hubert Pélissonnier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'observation des grands gisements andins suggère à l'auteur des relations entre la concentration minérale et des structures centrées qui peuvent être, soit des necks, soit des dômes.

Dans tout écoulement, l'intensité de la circulation, autrement dit le flux, est maximale dans les zones où la section offerte à l'écoulement est minimale.

Ce principe d'hydrodynamique est susceptible de s'appliquer aux circulations hydrothermales qui engendrent, selon les conceptions classiques, de nombreux gisements de substances variés. On conçoit que le dépôt en un point puisse être influencé par le flux local de solutions : plus le flux est grand, plus le dépôt a la possibilité d'être important; *ainsi les zones favorables seraient situées aux nœuds de la section offerte à l'écoulement.* Il nous paraît même que c'est une condition nécessaire pour la formation des *gros* gisements, si l'on admet que les solutions sont diluées et que le contenu métallique d'un gisement important ne peut être trouvé que par le lessivage préalable d'un tonnage considérable de roches à faible teneur. Cette condition n'est toutefois pas suffisante, car le dépôt exige non seulement le passage de solutions, mais encore la précipitation des éléments dissous; cette précipitation se fait par variations des paramètres physico-chimiques, non nécessairement liées aux maximums du flux.

La recherche des zones favorables découlant du principe posé est relativement simple : les sections minimales sont au moins limitées dans toutes les directions, de sorte que le chenal prend la forme d'un trou ou d'un tube; *la structure est centrée.*

Nous avons déjà attiré l'attention sur des structures centrées d'origine tectonico-sédimentaires — les paléinsules ([1]) — auxquelles paraissent nettement liés certains grands gisements. Nous en avions tiré argument pour une origine hydrothermale de ces gisements.

Un examen des principaux gisements andins vient confirmer l'importance des structures centrées dans des gisements typiquement hydrothermaux et justifier l'hypothèse faite.

On peut distinguer schématiquement deux types de structures, d'ailleurs souvent liés :

Premier type : Neck. — Le gisement est installé sur une ou plusieurs structures circulaires emboîtées d'origine subvolcaniques.

Ressortissent à ce type surtout les « porphyry coppers » du grand géosynclinal andin argentino chilien : du Sud au Nord Braden (Chili), Disputada

(Chili), El Salvador (Chili), Toquepala (Pérou). Mais on peut y joindre Cerro de Pasco (Pérou) de chimisme très différent (plomb, zinc, argent, cuivre) et certains gisements stannifères de Bolivie, tels que Llallagua.

Tantôt la minéralisation se loge à l'intérieur de la structure (Toquepala, Llallagua), tantôt elle se dispose en couronne à l'extérieur (Braden) ou à cheval sur le contact (El Salvador, Cerro de Pasco).

Lorsque la couverture sédimentaire n'est pas trop oblitérée par l'altération hydrothermale, il est possible d'y reconnaître un mouvement anticlinal (El Salvador, Llallagua).

Dans le détail, la minéralisation est souvent filonienne passant au stockwerk et à l'imprégnation diffuse dans les zones intimement fracturées. Dans les parties supérieures et sur les bords des intrusions peuvent se rencontrer des brèches richement minéralisées, à éléments très anguleux, imparfaitement cimentées, qui paraissent correspondre à des phénomènes d'effondrement consécutifs à la mise en place des corps volcaniques (Braden, Disputada, Llallagua). Dans d'autres cas, les zones enrichies sont liées à un système filonien contenu dans la structure volcanique et s'ouvrant vers la surface (Cerro de Pasco, Llallagua).

Deuxième type : Dôme ou brachyanticlinal. — L'élément le plus apparent est la forme en dôme ou brachyanticlinal de la couverture sédimentaire.

Pour certains distincts, comme Huanuni (étain, Bolivie), aucune manifestation de roche intrusive ne vient accompagner l'ombilic de la couverture. Ce cas est rare. En général la couverture est traversée par des intrusions en forme de dykes : Huaron (Pérou) Morococha (Pérou) ou en forme de neck : également Morococha, Colquijirca (Pérou), San Cristobal (Pérou). Mais ici le neck ne joue pas le rôle principal dans la localisation du minerai.

La minéralisation est normalement en filons perpendiculaires au grand axe de la structure (Huaron, Morococha, Huanuni), recoupant à la fois couverture et dykes; quelquefois en amas ou « mantos » de substitution dans certains horizons privilégiés; Colquijirca, quartier d'Ombla à Morococha, quartiers Barnabé et Sévilla à Huaron.

Necks et anticlinaux étant souvent associés, la distinction entre les deux types se fonde surtout sur la position de la minéralisation par rapport aux structures et doit trouver son origine dans une différence de répartition de la fracturation due à la mise en place de la structure, plus explosive dans le premier cas, plus souple et plus progressive dans le second.

On doit remarquer aussi que le chimisme de la minéralisation n'est pas lié au type structural : ainsi les gisements voisins de Cerro de Pasco et de Huaron classés dans des types différents ont-ils des minéralisations très semblables; à l'inverse des gisements de structures voisines comme Cerro de Pasco, Llallagua et Braden sont minéralogiquement très différents.

En reliant les observations qui viennent d'être sommairement décrites à celles de Wisser ([2]) pour l'Amérique du Nord où 107 districts présentent la structure en dôme et à nos propres observations sur les structures paléinsulaires, il apparaît nettement que *les structures centrées sont un caractère constant des grands gisements hydrothermaux;* le caractère de nécessité posé dans les prémisses n'est pas loin d'être démontré.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

([1]) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1691.

([2]) E. WISSER, *Relation of the ore deposition to doming in the North america Cordillera* (*Geol. Soc. of America*, 1960, Mémoire 77).

(*Laboratoire de Géologie appliquée, École des Mines, Paris.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Migration expérimentale du fer dans les sédiments marins.* Note (*) de M. **Maurice Gennesseaux**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Des expériences pédologiques faites *in vitro* [1] avaient montré qu'une solution aqueuse percolant à travers une terre enrichie en glucose, entraîne des quantités notables de fer. Parallèlement, Cl. Lalou [2] a signalé, dans ses études expérimentales sur la production de carbonate de calcium en milieu marin, la présence de composés de fer dans les solutions de culture et dans les cristallisations de surface.

J'ai repris des expériences similaires, dont je décrirai ici sommairement le protocole : des vases marines actuelles et anciennes, à forte concentration en argile, sont placées dans des aquariums en verre et recouvertes d'eau de mer glucosée à 1 %, sous une épaisseur de quelques centimètres.

Au bout de quelques jours d'exposition aux conditions ambiantes de lumière et de température du laboratoire, l'activité bactérienne provoque, au sein du sédiment, un net dégagement de CO_2, résultant de la destruction du glucose. Il se forme à la surface du liquide un voile irisé. Puis la solution devient rouge, coloration de plus en plus intense due à une fine suspension d'hydroxyde de fer, qui enrichit également le voile superficiel. En fin d'expérience, l'activité des bactéries réductrices des sulfates devient brutalement prédominante, transformant les composés ferreux de la solution en monosulfures de fer qui se déposent sur les parois.

Les expériences faites jusqu'à présent montrent que la concentration maximale des eaux en fer (dissous et colloïdal) peut atteindre 65 mg./l. D'autre part, cette concentration dans le voile formé à la surface du liquide, est parfois de l'ordre de 10 %. Toutes les cultures faites jusqu'à présent sur des vases marines ont donné lieu, au bout d'un temps plus ou moins long dépendant de l'activité bactérienne, à la migration d'une quantité variable de fer du sédiment dans le liquide surnageant (sous forme colloïdale ou sous forme dissoute).

Le déroulement de ce phénomène est complexe et nos études visent à éclaircir les points obscurs de ce mécanisme. On peut se demander en effet :

1° Sous quelle forme le fer libéré dans l'eau de mer se trouvait dans le sédiment ? Il paraît peu probable que les minéraux ferrifères puissent être si rapidement attaqués. L'apport le plus abondant vient probablement des molécules d'hydroxyde de fer adsorbées à la surface des argiles, ainsi que des ions fer liés aux produits de décomposition de la matière organique (humates par exemple), dont les liens sont les plus faciles à rompre. Nous avons noté, en effet, au sein du sédiment, un potentiel électronégatif (E_h) extrêmement élevé, de l'ordre de 500 mV, qui peut justifier ces désorbtions et dissociations. Debyser [3] avait montré qu'en milieu fortement réducteur,

la glauconie pouvait également être altérée. Le fer dissous dans l'eau interstitielle des sédiments ne représenterait qu'un apport minime, sa solubilité restant faible aux pH habituels.

2° Quel est le mode de transport ? Nos expériences montrent que la majeure partie du fer déplacé ne se trouve pas sous forme dissoute (ionique) mais sous forme franchement colloïdale. Il paraît certain que le dégagement gazeux de CO_2 joue un rôle prépondérant. En fait, si une mobilisation du fer peut avoir lieu dans le sédiment, sous des conditions spéciales, seul le courant ascendant de CO_2 est susceptible de l'entraîner vers la partie superficielle et de le concentrer dans l'eau de mer surnageante. Quand tout le milieu devient réducteur (fin du dégagement de CO_2), la concentration en fer cesse d'augmenter. A l'intérieur du sédiment, le fer « mobilisable » restant se bloque à l'état de monosulfures de fer, lesquels peuvent évoluer jusqu'à la pyrite. Dans ce transport, la porosité du sédiment représente donc un facteur important.

3° Quelle quantité de fer peut être ainsi libérée de la vase ? : dans les conditions de nos expériences actuelles, où le dégagement gazeux cesse au bout de quelques jours, nous avons pu exprimer jusqu'à 1 % du fer total contenu dans le sédiment, Mais il est probable que la contribution de la vase à partir d'une certaine profondeur reste faible. D'autre part, un apport nouveau de matière organique est susceptible de recréer un nouveau cycle ([3]).

4° L'étude poussée de ces phénomènes permettra peut-être d'émettre une hypothèse sur le mode de formation des oolithes ferrugineuses du bassin minier de Lorraine. La concentration en calcium et fer de celles-ci pourrait s'expliquer par la mobilité de ces éléments, que nous avons mise en évidence dans nos expériences. L'abondance de couches marneuses (d'où provient le fer) et celle de coquilles laissant supposer une forte concentration en matière organique rapprocheraient encore les conditions régnant alors, de celles de nos expériences. Il s'agirait dans ce cas d'une diagénèse contemporaine du dépôt des sédiments argileux, puisque la compaction dans les zones profondes interdit la migration.

Nous pourrons peut-être, par cette mobilité, expliquer également la concentration du fer en certains points préférentiels du sédiment, à l'intérieur de certaines coquilles par exemple.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

([1]) ST. HÉNIN et R. BÉTRÉMIEUX, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1393.

([2]) CL. LALOU, *Ann. Inst. Océan.*, 33, n° 4, 1957.

([3]) J. DEBYSER, *Thèse*, Paris, 1958.

(*Laboratoire de Géologie sous-marine, Sorbonne et Station océanographique de Villefranche-sur-Mer.*)

OCÉANOGRAPHIE BIOLOGIQUE. — *Prospections et levés cartographiques des biocénoses benthiques en eaux côtières françaises.* Note (*) de M. **Julius Ernst**, présentée par M. Jacques Bourcart.

A l'aide de l'avion sous-marin Rebikoff des surfaces importantes ont pu être prospectées en plongée et la cartographie directe des biocénoses des fonds durs entreprise, dans les régions de Cannes, Quiberon et Roscoff.

De nombreuses plongées en scaphandre autonome effectuées dans des régions marines variées, m'ont permis de constater combien il est difficile et souvent pénible d'obtenir une vue d'ensemble à peu près fidèle des biocénoses du fond et de leur étendue, même après un grand nombre de plongées.

En effet, les descentes en scaphandre n'ont la plupart du temps, qu'un caractère de sondages, surtout en plus grande profondeur où le biologiste ne peut prospecter, chaque fois, qu'une surface très restreinte. L'exploration de surfaces plus importantes, pour étudier la répartition des organismes ou pour lever une carte des biocénoses demanderait donc des centaines, sinon des milliers de plongées successives, travail épuisant et rapidement rebutant.

L'avion sous-marin mis au point par D. Rebikoff ([1]) apporte une solution à ces difficultés. Il permet au plongeur de parcourir des distances relativement importantes et de prospecter des surfaces considérables.

Son emploi m'a donc paru indispensable pour la cartographie des biocénoses des fonds rocheux, à faible profondeur, qui présente un intérêt à la fois scientifique et pratique, en particulier pour l'utilisation industrielle des algues marines ([2]). Ce sont précisément les difficultés techniques s'opposant à sa réalisation qui ont retardé jusqu'alors le relèvement cartographique des biocénoses des fonds durs.

Les prospections que j'ai pu effectuer avec un prototype de l'appareil au large de Cannes (Méditerranée), autour de la presqu'île de Quiberon (Atlantique) et dans la région de Roscoff (Manche), m'ont convaincu de son efficacité exceptionnelle pour des recherches biologiques dans les 50 premiers mètres accessibles en plongée autonome.

Les explorations détaillées effectuées autour des îles de Lerins au large de Cannes et autour de la presqu'île de Quiberon ont été précédées de vols aériens de reconnaissance durant lesquels des photos en couleurs ont été prises pour délimiter globalement les biocénoses du fond, au moins dans les couches superficielles de la mer.

Après ou parallèlement à ces vols aériens, des vols sous-marins ont été effectués selon des lignes droites préétablies sur la carte pour préciser les limites des diverses biocénoses caractérisées par la prédominance de différentes espèces.

Dans les environs de Cannes, la plus grande partie du fond marin est couverte de vastes prairies de *Posidonia oceanica* (L.) Delile qui s'étendent de la surface à une profondeur de 35 à 45 m. Sur les fonds rocheux près de la surface, on observe une série de biocénoses à prédominance d'algues. Les parois rocheuses surtout au large de la Pointe du Dragon et celles du Tombant du Vengeur sont peuplées, entre 10 et 35 m, de groupements à dominance de *Halimeda tuna* (Ell. et Soland.) Lamour., parmi lesquelles on trouve autre autres *Chrysimenia ventricosa* (Lamour.) J. Ag., *Udotea petiolata* (Turra) Børgs., *Crodelia expansa* (Heydr.) Kylin et des buissons d'*Eunicella cavolinii* v. Koch. Plus profondément, au Tombant du Vengeur, en particulier, on rencontre des groupements assez importants de *Muricea chamæleon* (v. Koch), dans la sous-strate desquels abondent *Phyllophora nervosa* (D. C.) Grev. et *Peyssonelia rubra* (Grev.) J. Ag. Puis, entre 45 et 50 m, on touche généralement des fonds de vase.

Dans la région de Quiberon, j'ai pu retrouver sur les fonds rocheux à peu près les mêmes biocénoses que dans la région de Roscoff ([3]). On remarque, toutefois, des différences assez importantes en ce qui concerne les limites bathymétriques des groupements, leurs composition quantitative et parfois même qualitative. Notons la grande abondance de *Laminaria hyperborea* (Gunn.) Fosl. qui constitue des groupements étendus du niveau des plus basses mers jusqu'à une dizaine de mètres de profondeur. Comparés à ceux de la région de Roscoff, ils sont plus clairsemés et les individus relativement plus petits. Signalons aussi, au-dessous de cette ceinture de Laminaires, les biocénoses à prédominance d'algues de taille relativement petite et où abondent, tantôt seules, tantôt en mélange, *Dictyopteris membranacea* (Stackh.) Batt., *Calliblepharis ciliata* (Huds.) Kütz., *Heterosiphonia plumosa* (Ell.) Batt. et *Polyneura gmelinii* (Grev.) Kylin. On y remarque fréquemment des *Echinus esculentus* L. et le Spongiaire *Clione celata* Grant, qui apparaît, d'ailleurs, encore mieux développé dans l'horizon algal le plus profond constitué surtout par des Mélobesioidées. Par endroits, ces fonds rocheux profonds à algues encroûtantes sont couverts de vastes peuplements d'*Ophiothrix fragilis* (Abildg.) entremêlés d'*Ophiocomina nigra* (Abildg.) et de petits *Asterias rubens* L. La limite inférieure des algues macroscopiques ne semble pas dépasser l'isobathe de 20 m.

A la lueur de ces prospections, il apparaît que si l'on désire obtenir une carte précise des biocénoses, on doit actuellement se contenter de cartographier des types de biocénoses définies par leur physionomie et leur écologie, c'est-à-dire de *formations* dans le sens accordé à ce mot par les phytogéographes terrestres. La cartographie des associations dans le sens de l'école zurico-montpellérienne, des biocénoses climax ou appartenant à un cycle climacique ([4]), très discutable dans le domaine marin, semble encore bien prématurée.

Ces essais qui n'ont, d'ailleurs, qu'un caractère préliminaire, ont

cependant montré qu'à l'heure actuelle il n'existe aucune méthode qui puisse résoudre à elle seule le problème posé par la cartographie marine. Il faut donc employer simultanément plusieurs méthodes de recherches pour arriver au but. L'emploi combiné de la photographie aérienne en couleurs et surtout de l'avion sous-marin semble le mieux résoudre le problème. Toutefois, il faut avouer aussi qu'une cartographie vraiment utile des biocénoses du fond n'est possible que dans des régions pour lesquelles ont déjà été établies des cartes hydrographiques suffisamment détaillées, surtout en ce qui concerne la nature du substratum.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) *En avion sous la mer*, P. Horey, Paris; 1956; *Comm. et Mém. Acad. Marine*, 1958-1959 (sous presse).

(2) A. Davy de Virville, Rapp. et Comm., 8e *Congr. intern. Bot.*, Sect. 17, 1954. p. 142-144; *Proceed. 2nd intern. Seaweed Symp.*, Trondheim, 1955 (1956), p. 215-217,

(3) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1066.

(4) R. Molinier, *Carte et Notice explicative de la carte des groupements végétaux terrestres et des peuplements marins superficiels de l'île du Grand Ribaud* (*Var*), C. N. R. S., Paris, 1955.

MYCOLOGIE. — *Remarques sur le développement des asques du* Schizoxylon Berkeleyanum (*Dur. et Lev.*) *Fuck.* (*Discomycète Inoperculé*; *Ostropale*). Note (*) de M. **André Bellemère**, présentée par M. Roger Heim.

Les asques de l'Ostropale *Schizoxylon Berkeleyanum* (Dur. et Lev.) Fuck. présentent des particularités qui justifient l'étude de leur développement : très grande longueur, appareil apical volumineux, spores longuement filiformes, se fragmentant à maturité en multiples éléments uninucléés.

Les asques de tous âges que contient l'hyménium sont examinés dans celui-ci sur des coupes obtenues par les techniques cytologiques habituelles [1].

Après la caryogamie l'asque est minuscule ($15 \times 2\ \mu$). Le noyau de fusion ($7 \times 2\ \mu$) qui renferme un nucléole net et que coiffe, à chaque pôle, une calotte sidérophile, en occupe la partie médiane.

Puis dans une *première phase de croissance* l'asque s'allonge par la base jusqu'à mesurer $80 \times 4\ \mu$ et son noyau se trouve porté vers le tiers supérieur. Le cytoplasme perd son homogénéité : les vacuoles sont en état d'aggrégation [2].

Chez les asques de morphologie banale, c'est habituellement à ce stade que le noyau entre en division. Chez *Schizoxylon Berkeleyanum* celle-ci n'a lieu qu'après une importante *élongation surnuméraire*, très rapide qui porte sur la partie supérieure de l'asque, et a pour effet de ramener le noyau dans la région médiane. L'asque mesure alors de 160 à 180 μ; son noyau s'est faiblement accru.

Au cours des divisions successives du noyau, la croissance de l'asque cesse complètement : les plus grands des asques encore uninucléés ont mêmes dimensions que ceux où les spores commencent à s'ébaucher. Par contre, l'appareil apical s'édifie : indifférencié jusqu'alors, il atteindra son maximum de complication à la formation des spores. Durant ces divisions le cytoplasme devient très densément et très finement granuleux. Le nucléole disparaît à la fin de la prophase de la première division; celle-ci est très nette ainsi que celle de la troisième division dont les images sont très comparables et durant laquelle les noyaux retrouvent un nucléole distinct. Les calottes polaires du noyau s'hypertrophient au cours de la première division puis s'évanouissent définitivement à la télophase de celle-ci. Après les divisions, les huit noyaux globuleux sont alignés sur 40 μ dans la partie médiane de l'asque dans le cytoplasme à nouveau plus grossièrement granuleux.

Peu après, le cytoplasme redevient très dense, et les noyaux commencent à s'allonger. Par la coloration de Feulgen, ils prennent d'abord l'aspect d'un chapelet de fins granules chromatiques; ils s'étirent ensuite considérablement, sur toute la longueur de l'asque; ils deviennent ainsi extrê-

mement ténus, et perdent en même temps toute chromaticité, sans doute parce que leur étirement s'accompagne d'une déspiralisation complète des chromosomes. Le contour des spores, d'emblée longuement filiformes, apparaît à ce moment. Il est d'abord diffus, puis il s'affirme, tandis que les noyaux, récupérant par places leur chromaticité, y réapparaissent, sous forme de traînées de granules. L'asque entre alors dans une *seconde phase de croissance* : très rapidement, sa taille passe de 160-180 μ à 250 μ, et même davantage. Pendant ce temps. le volumineux bouchon apical de l'asque entre en régression. Dans chaque spore, les noyaux deviennent petits et fortement chromatiques, puis ils se multiplient par le jeu d'une activité mitotique intense. Celle-ci s'accompagne du cloisonnement transversal des spores en articles uninucléés, nombreux et très courts, et l'asque arrive ainsi à maturité.

Le développement ainsi résumé présente plusieurs éléments d'intérêt.

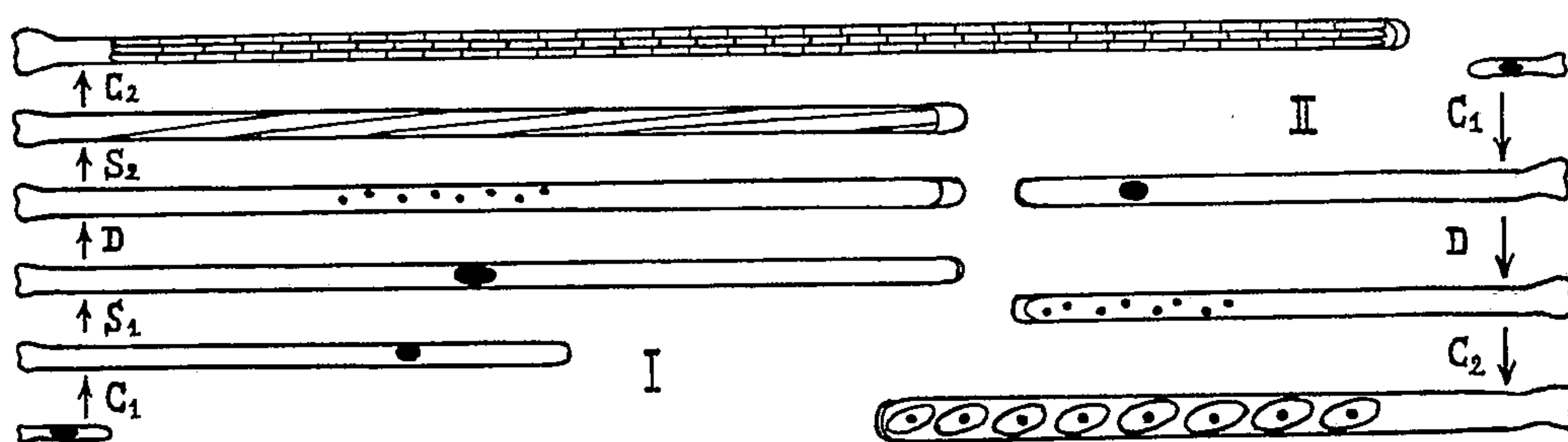


Schéma comparé du développement de l'asque chez *Schizoxylon Berkeleyanum* (I) et chez un Inoperculé typique (II). (C_1, première phase de croissance; D, divisions nucléaires; C_2, deuxième phase de croissance; S_1, allongement surnuméraire chez *Schizoxylon*; S_2, allongement des noyaux initiaux des spores chez *Schizoxylon*.)

Tout d'abord, en raison de l'élongation considérable que subit l'asque du *Schizoxylon*, on peut reconnaître, de façon remarquablement nette, que cette élongation est le résultat de deux phases de croissance bien distinctes, dont la première précède l'aggrégation des vacuoles, tandis que la seconde est contemporaine de la maturation des spores. Mais il n'y a aucune croissance de l'asque durant les divisions de son noyau. Cela peut être dû à l'antagonisme qui existe, d'une façon générale, entre l'allongement cellulaire et les divisions nucléaires. On retrouve les mêmes phases de développement chez la plupart des Discomycètes Inoperculés, sinon tous, mais chez le *Schizoxylon* leur distinction est exceptionnellement accusée.

Ensuite, on note chez cette espèce des caractères particuliers remarquables. La première de ces particularités est l'*élongation surnuméraire* qui se produit après la première phase de croissance, juste avant les divisions du noyau de fusion, et qui est en corrélation avec un *retard de ces divisions*. Cette élongation est un simple allongement, que n'accompagne aucun accroissement en diamètre. Elle n'est pas liée à la présence de calottes polaires sur le noyau : car d'une part, celles-ci persistent bien

après que l'élongation surnuméraire est achevée, jusqu'à la télophase de la première mitose, et d'autre part, on peut observer de pareilles calottes chez d'autres Discomycètes, dont les asques pourtant ne subissent pas une telle élongation. Les relations de causalité qui unissent l'élongation surnuméraire de l'asque au retard des divisions du noyau de fusion ne peuvent être précisées par la seule observation.

Une seconde particularité remarquable est l'*allongement considérable des huit noyaux sporaux, et l'aspect d'emblée fusiforme des jeunes ascospores.* Cet allongement n'est pas synchrone de l'élongation surnuméraire de l'asque : il ne se produit pas tant que le noyau de l'asque ne s'est pas divisé. Il n'a lieu cependant qu'après la troisième mitose et non après la seconde. Ce dernier fait conduit à penser que les trois divisions nucléaires caractéristiques de l'asque forment un tout et que la troisième est peut-être différente d'une mitose banale. Enfin la croissance de l'asque ne reprend qu'après la fin de l'élongation nucléaire. Au cours du développement de l'asque les interactions entre noyau et cytoplasme sont donc complexes.

Enfin, dernière particularité de l'asque du *Schizoxylon Berkeleyanum*, l'existence d'un volumineux bouchon apical permet de confirmer que la différenciation de l'appareil apical est contemporaine des divisions du noyau ascal, comme si elle était liée à celle-ci. Ceci indique que l'appareil apical peut constituer l'un des traits fondamentaux de l'asque au même titre que les trois mitoses successives de son noyau, et que par suite, comme le pense M. Chadefaud ([3]), il doit être l'un des rares éléments propres à permettre l'édification d'une systématique plus naturelle des Ascomycètes.

Pour toutes ces raisons, le *Schizoxylon Berkeleyanum* (et sans doute les autres Ostropales) ([4]) pourrait constituer un matériel de choix pour l'étude physiologique de l'asque, si toutefois il était aisé d'obtenir ses ascocarpes en culture pure.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

([1]) Fixation au Helly, inclusion à la paraffine, coupes sériées colorées à l'hématoxyline ou par la technique de Feulgen.

([2]) M. Chadefaud, *Rev. de Myc.*, 5, 1940, p. 87.

([3]) M. Chadefaud, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 71, n° 4, 1955, p. 337.

([4]) M. Bellemère, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 76, n° 1, 1960, p. 78.

(*École Normale Supérieure de Saint-Cloud, Laboratoire de Sciences naturelles.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Cléthracées. Développement de l'embryon chez le* Clethra alnifolia *L.* Note (*) de Mme **Marie Veillet-Bartoszewska**, présentée par M. René Souèges.

Le type embryonomique du *Clethra alnifolia* L. est nettement différent de celui qui caractérise toutes les espèces d'Éricacées dont l'embryogénie nous est actuellement connue. Les Cléthracées ne formeraient donc pas une simple tribu des Éricacées, mais bien une famille distincte dépendant d'un type plus primitif que celui des autres Éricales.

Le genre *Clethra* L. a souvent été compris dans la famille des Éricacées, soit comme *genus anomalum*, par Bentham et Hooker ([1]), soit comme type d'une tribu, par Van Tieghem ([2]) ou Baillon ([3]), soit comme membre de la tribu des Andromédées, par Endlicher ([4]). En conclusion de son étude sur le développement et la structure de la graine chez les Éricacées ([5]), Peltrisot place le *Clethra* dans cette famille entre les Rhodorées et les Pyrolées. Au contraire, O. Drude ([6]) traite les Cléthracées comme une famille distincte, créée par Klotzsch ([7]). Cette opinion est partagée par Wettstein ([8]), Hutchinson ([9]) et Beille ([10]) qui placent les Cléthracées au premier rang des Bicornes. Les *Clethra* se distinguent surtout des Éricacées *sensu stricto* par leurs pétales libres, leur pollen simple et leur ovaire trimère; elles s'en rapprochent, en particulier, par l'obdiplostémonie, l'ovule unitegminé et ténuinucellé, les haustoriums, micropylaire et chalazien, dérivés de l'albumen et la disposition linéaire des quatre premières cellules de l'albumen. N'ayant aucune donnée précise sur le mode de développement de l'embryon chez le *Clethra*, nous avons recherché le type embryonomique du *Clethra alnifolia* dont un abondant matériel nous a été procuré par M. le Professeur A. Fernandes.

La première division (*fig.* 2) du zygote n'intervient que lorsqu'il est déjà sorti de l'haustorium micropylaire (*fig.* 1). En 3, apparaît une tétrade en A_2, dont l'étage inférieur, *ci*, donne naissance au suspenseur, *s* (*fig.* 3 à 18). Les deux cellules juxtaposées de l'étage supérieur, *ca*, de cette tétrade engendrent quatre quadrants circumaxiaux (*fig.* 4 et 5), puis deux étages d'octants, *l* et *l'* (*fig.* 6 à 9). Nous n'avons jamais observé dans les octants supérieurs la formation de cloisons périclines qui isoleraient très tôt le dermatogène, comme il s'en présente très généralement chez les Éricacées ([11]), ([12]); les premières cloisons, ici, sont verticales (*fig.* 15) ou obliques (*fig.* 11); ces octants supérieurs donnent naissance à la partie cotylée *sensu lato*, *pco*. Les octants inférieurs, *l'*, forment la région hypocotylée, *phy*. Les figures 12 et 13, qui représentent deux coupes successives du même embryon, indiquent l'apparition simultanée de divisions verticales et horizontales dans cet étage; de même, les figures 16 et 17 montrent la séparation des trois histogènes tandis que l'étage s'accroît en hauteur.

L'élément intermédiaire, *m*, de la tétrade fonctionne comme hypophyse : il donne parfois naissance à deux (*fig.* 5), puis quatre (*fig.* 14 et 15) cellules juxtaposées, mais, le plus souvent, il prend une cloison oblique (*fig.* 6, 9, 10, 12, 13); selon l'orientation du plan de la coupe, les deux cellules ainsi formées peuvent naturellement paraître superposées (*fig.* 7 et 11) ou juxtaposées (*fig.* 8). Ces deux cellules inégales engendrent quatre éléments occupant les sommets d'un tétraèdre, comme on le voit, en 16 et 17, sur deux coupes successives du même embryon. Des cloisonnements successifs délimitent ensuite, à partir de l'élément supérieur, les initiales de l'écorce de la racine, *iec*, et, à partir des trois autres éléments, la partie centrale de la coiffe, *co* (*fig.* 18 à 22).

Le *Clethra alnifolia* L. se range donc dans la première période de la classification embryogénique, alors que toutes les Éricacées étudiées jusqu'ici ([11]), ([12]), *Pyrola rotundifolia* L., *Rododendron ferrugineum* L., *Vaccinium Myrtillus* L., *Gaultheria Shallon* Pursh, *Erica Tetralix* L. et *Ledum palustre* L., appartiennent à la deuxième période. Les Éricacées sembleraient ainsi plus évoluées que le *Clethra*, puisque, chez elles, les

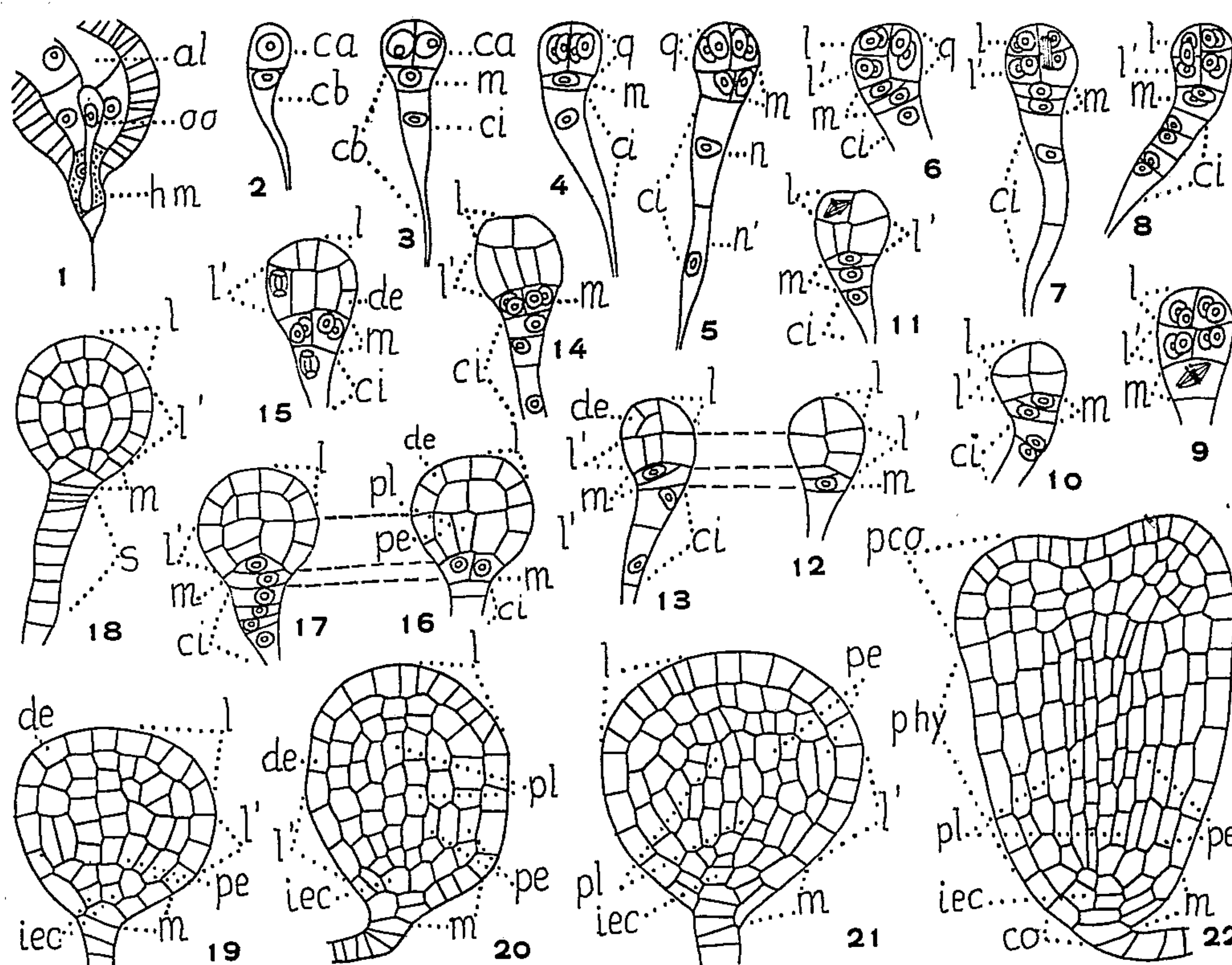


Fig. 1 à 22. — *Clethra alnifolia* L. Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellules filles de *cb*; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *q*, quadrants, issus de *ca*; *l* et *l'*, octants supérieurs et inférieurs issus de *q*; *pco*, partie cotylée *sensu lato*; *phy*, partie hypocotylée; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *co*, coiffe; *s*, suspenseur; *al*, albumen; *oo*, oospore; *hm*, haustorium micropylaire. G × 175 (*fig.* 1). G × 275 (*fig.* 2 à 22). En 12 et 13, deux coupes successives du même embryon; de même en 16 et 17.

potentialités constructives sont concentrées dans une zone plus étroite de la région apicale du zygote.

Chez le *Clethra*, en outre, l'élément intermédiaire de la tétrade fonctionne comme hypophyse véritable, donnant *iec* + *co* : cette espèce se range ainsi dans le mégarchétype IV de la première période, tandis que les Éricacées se rattachent au mégarchétype III de la seconde période. Les Cléthracées se différencient, par là, très nettement des Éricacées et leur élévation au rang de famille se trouve ainsi pleinement justifiée.

Il est très curieux de constater, d'autre part, que le mégarchétype IV compte parmi ses représentants, dans la deuxième période il est vrai,

l'*Actinidia chinensis* Planch. ([13]) que plusieurs auteurs ont rapproché des *Clethra* pour diverses raisons. Pourtant, l'albumen de l'*Actinidia* ([14]), s'il est cellulaire comme celui des *Clethra*, n'est pas du même type puisque ses premières cellules se présentent en deux dyades superposées et non en une tétrade linéaire. Le rapprochement qui s'impose entre les types embryonomiques de ces deux espèces indique certainement une parenté entre les Actinidiacées et les Cléthracées qui, pour nous, seraient les plus primitives des Bicornes.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

([1]) G. BENTHAM et J. D. HOOKER, *Genera plantarum*, Londres, 1862-1883.
([2]) PH. VAN TIEGHEM, *Éléments de Botanique*, Paris, 1918.
([3]) H. BAILLON, *Histoire des plantes*, 11, Paris, 1892.
([4]) S. ENDLICHER, *Genera plantarum*, Vienne, 1836-1840.
([5]) *J. Bot.*, 18, 1904, p. 309-367, 386-402.
([6]) *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 4, n° 1, Leipzig, 1897.
([7]) *Linnæa*, 24, 1851, p. 1-88.
([8]) R. WETTSTEIN, *Handb. d. systemat. Bot.*, Leipzig und Wien, 1911.
([9]) J. HUTCHINSON, *The families of flowering Plants*, Oxford, 1959.
([10]) L. BEILLE, *Bot. pharm.*, Paris, 1925.
([11]) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 145.
([12]) M. VEILLET-BARTOSZEWSKA, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1952; 246, 1958, p. 824; 248, 1959, p. 720; 250, 1960, p. 1711; 251, 1960, p. 777.
([13]) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 430.
([14]) P. CRÉTÉ, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 91, 1944, p. 153.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Effet de l'activité des bourgeons de vignes sur la prolifération,* in vitro, *du cambium.* Note de M. **Jean Fallot**, présentée par M. Raoul Combes.

Le cambium des segments d'entre-nœuds de certains *Vitis vinifera*, prélevés au cours de l'hiver, prolifère *in vitro* sans apport d'auxine exogène. Celui de *Vitis rupestris*, variété *rupestris du Lot* ne prolifère pas sauf si les segments de cette dernière portent un bourgeon. L'auxine seule ne peut remplacer le stimulus de prolifération venant du bourgeon.

On admet généralement que le bourgeon a une action déterminante sur certains phénomènes de croissance. Après Snow ([1]) et Söding ([2]), de nombreux chercheurs pensent que cet organe agirait par l'auxine qu'il synthétise. Camus, après avoir élégamment démontré l'action du bourgeon sur l'histogenèse du tissu d'endive, a obtenu des remaniements comparables avec des substances de croissance synthétiques ([3]). Van der Lek a prouvé que les bourgeons en croissance des boutures amélioraient l'enracinement de ces dernières ([4]). Nysterakis a confirmé le rôle prépondérant de cet organe sur la rhizogenèse, en opérant *in vitro* sur des segments de tiges d'*Aucuba*, et il a provoqué le même phénomène à l'aide d'auxine ([5]). Kulescha a établi une relation entre la variation saisonnière du pouvoir de prolifération spontanée des tissus de topinambour et leur teneur en auxines ([6]).

Les potentialités de prolifération des méristèmes cambiaux au cours du repos végétatif ont également fait l'objet de nombreuses recherches. Le cambium d'organes âgés, prélevé pendant l'hiver, prolifère *in vitro* dans le cas de nombreux arbres [Jacquiot ([7]), Gioelli ([8])]; de jeunes tiges de *Populus* forment aussi des cals, à la même époque [Chardenon et Taris ([9])]. Chez d'autres espèces, les fragments de tiges prolifèrent, uniquement si l'on ajoute au milieu des substances de croissance telles que l'acide indol-β-acétique [Gautheret ([10])], le pantothénate de calcium [Jacquiot ([7])], etc. Dans d'autres cas, même après apport de facteurs de croissance, le méristène secondaire peut ne pas se diviser, en culture aseptique effectuée pendant la période de repos végétatif; il en est ainsi chez *Parthenocissus tricuspidata* et quelques espèces de *Vitis* [Morel ([11]), ([12])].

J'ai déjà signalé que des segments d'entre-nœuds de *V. vinifera* var. *Syrah*, variété non utilisée par Morel, prélevés pendant l'hiver prolifèrent en l'absence d'auxine ([14]). Les cals formés présentent une structure normale. Ultérieurement, j'ai observé le même fait avec d'autres variétés : *Perle de Csaba* et *Madeleine Céline*. Ainsi, dans les conditions de ces expériences, les segments de tiges de ces trois variétés prolifèrent en hiver, sans bourgeon. Ceci montre que la division de leur cambium n'est pas

sous la dépendance de l'activité des bourgeons. Par contre, dans les mêmes conditions de culture, les segments de *rupestris du Lot* ne prolifèrent pas, ainsi que l'a signalé Morel.

Dans le but de voir si ce cambium inerte pourrait être réactivé par l'action du bourgeon, des segments de tiges de *rupestris du Lot* pourvus d'un « œil », à mi-distance des deux extrémités, ont été cultivés stérilement; ils ont été ensemencés dans le milieu minéral de Heller, glucosé à 3 % et sans auxine, au cours du repos végétatif (novembre 1955,

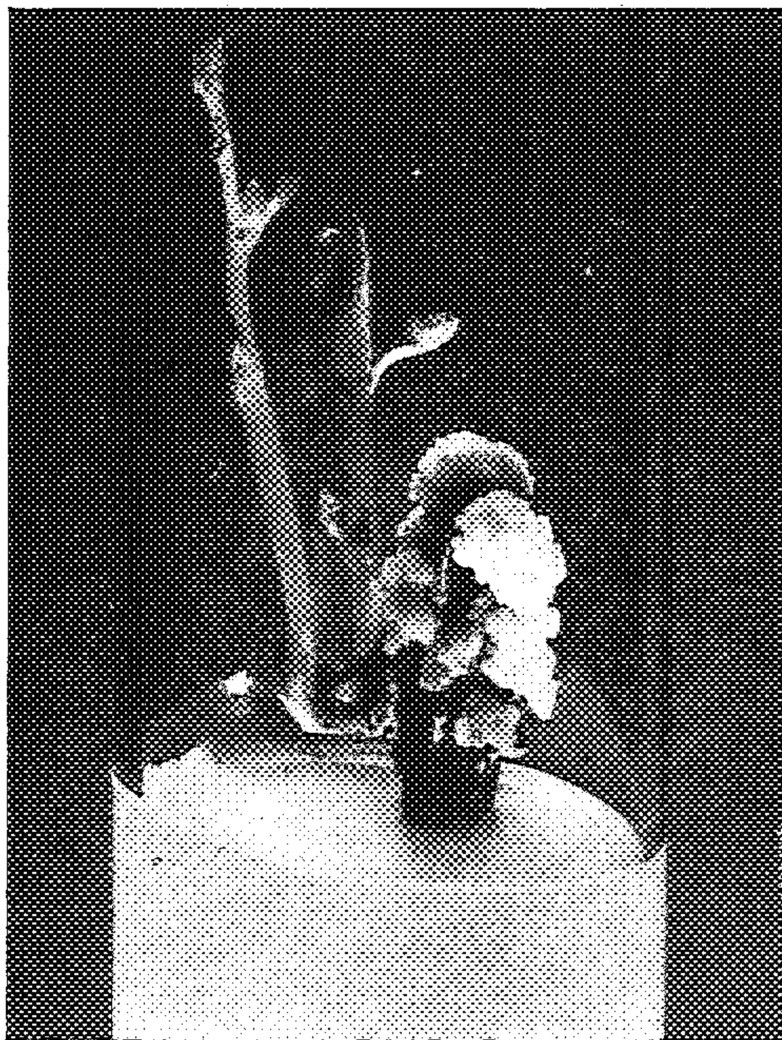


Fig. 1.

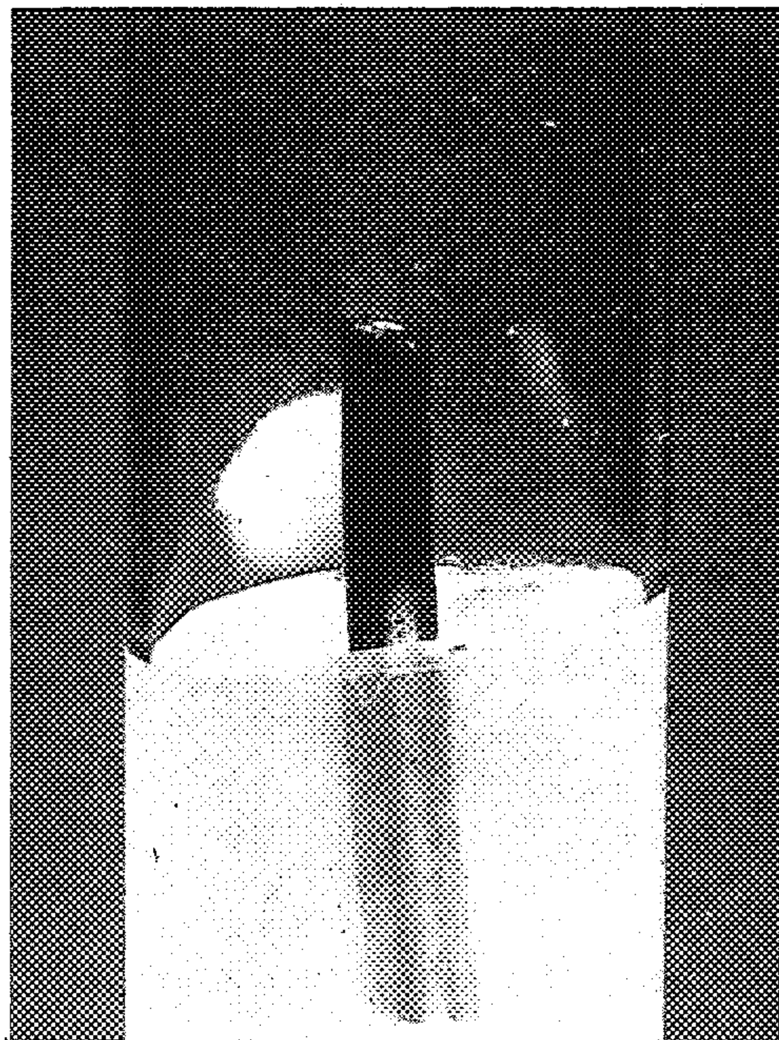


Fig. 2.

Photographies d'explantats de *rupestris du Lot*, après 60 jours de culture dans un milieu minéral glucosé.

Fig. 1. — Segment pourvu d'un « œil » au moment de l'ensemencement.
Fig. 2. — Segment de l'entre-nœud situé immédiatement en dessous de cet « œil ».

décembre 1956, février 1956 et 1957). Deux lots de segments provenant des mêmes tiges, mais cette fois dépourvus de bourgeons, constituaient les témoins; les uns étaient prélevés sur les entre-nœuds, les autres sur les nœuds dont l'œil avait été supprimé.

Résultats obtenus : Les « yeux » ont augmenté de volume pendant 10 à 15 jours après l'ensemencement, puis ont donné des pousses pouvant atteindre plusieurs centimètres. Parfois, plusieurs tiges se sont développées à partir d'un « œil »; en effet, chez la vigne, ces derniers sont souvent formés de plusieurs bourgeons (*fig.* 1). Après 25 à 35 jours de culture, la partie libre des explantats présentait des tissus néoformés qui ont évolué par la suite en cals importants (*fig.* 1). Par contre, ni les segments de tiges

prélevés sur les entre-nœuds, ni ceux dont les bourgeons avaient été supprimés avant l'ensemencement, n'ont proliféré (*fig.* 2). Ces faits montrent que le bourgeon en croissance détermine la prolifération du cambium des segments de *rupestris du Lot*.

L'auxine synthétisée par le bourgeon ayant souvent été rendue responsable de la prolifération du cambium, il était nécessaire de voir quelle était son action sur les segments de *rupestris du Lot* prélevés au cours de l'hiver et cultivés *in vitro* sans bourgeon. Ayant constaté après Morel [11] que, jusqu'à la dose de 1 mg/l, l'acide-α-naphtylacétique était inefficace [15], j'ai ajouté au milieu des doses supérieures allant jusqu'à 100 mg/l. A cette dernière concentration, des néoformations sont apparues sur les explantats; mais elles étaient constituées d'un tissu poudreux à cellules géantes, hyperhydriques, tout à fait différent des tissus compacts à structure normale apparus sous l'action du bourgeon.

En conclusion : 1° Le stimulus venant du bourgeon est inutile dans le cas de *Syrah* et d'autres *V. vinifera;* par contre, chez *rupestris du Lot*, le bourgeon en croissance joue un rôle déterminant dans la prolifération des tissus. Il est intéressant de noter que ces différentes réactions ont été observées sur des organes identiques de plantes très voisines, puisqu'appartenant à deux espèces du genre *Vitis*.

2° L'action du bourgeon sur le cambium de *rupestris du Lot* ne peut être remplacée par une hétéroauxine ajoutée au milieu de culture; en effet, une dose considérable d'ANA est nécessaire pour provoquer des néoformations, d'ailleurs aberrantes, sur les tissus de *rupestris du Lot* sans bourgeon.

(1) *The New Phytologist*, 34, 1935, p. 347.
(2) *Ber. dtsch. bot. Ges.*, 54, 1936, p. 291.
(3) *Rev. Cytol. et Biol. vég.*, 11, 1949; *Thèse*, Paris.
(4) *Meded. Landb. Hoogesch.*, Wageningen, 28, 1925, p. 1.
(5) *VIIIe Congrès international de Botanique*, Paris, 1954, sections 11 et 12, p. 134.
(6) *Thèse*, Paris, 1951.
(7) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2350.
(8) *Att. Acad. Sc. Ferrara*, 16, 1938, p. 1.
(9) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 120.
(10) *La culture des tissus végétaux*, 1959, Masson, Paris, 863 pages.
(11) *Ann. Épiph.*, 14, 1948, p. 123-234; *Thèse*, Paris.
(12) Il est à noter que Kovoor [13] a signalé récemment des cas de prolifération lors d'ensemencements hivernaux de *Parthenocissus tricuspidata*.
(13) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1903.
(14) *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, 90, 1954, p. 173.
(15) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 295.

(*École Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse*, 145, *avenue de Muret.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Déplacements de l'aminotriazole et du radiophosphore liés aux mouvements glucidiques.* Note de M. **Michel Penot**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude du transport de l'aminotriazole, apporté par voie foliaire, a montré que les mouvements de redistribution par le liber ne se font que si la feuille est alimentée en glucides. Comparativement, les déplacements de radiophosphore, facilités par les mouvements de glucides, peuvent néanmoins s'effectuer indépendamment d'une descente glucidique.

Le degré de mobilité élevé de l'aminotriazole (ATA) dans la plante a été démontré par Crafts (1). La méthode des annélations nous a permis de montrer que les mouvements de redistribution de l'ATA étaient limités au liber, quand l'apport foliaire, intentionnellement restreint, ne modifie pas l'état hydrique de la feuille (2). Le rôle favorable joué par les glucides est mis en évidence par Jaworski (3) dans le transport de 2.4-D. Barrier et Loomis (4) ont enfin montré que le phosphore apporté à une feuille est entraîné dans un phénomène de sécrétion vers les nervures quand la feuille est riche en glucides.

Nous nous proposons d'étudier comparativement, le transport de l'ATA et du ^{32}P, en relation avec la richesse glucidique de la feuille réceptrice.

1. Mise en évidence de la circulation de l'ATA liée aux mouvements glucidiques. — *a. Immobilité de l'ATA en absence de glucides.* — Nous avons utilisé des rameaux de *Tradescantia viridis*, placés dans les conditions expérimentales suivantes :

— mise à l'obscurité pendant 48 h, période au cours de laquelle s'opère un appauvrissement général des feuilles en amidon, comme nous l'avons vérifié par le test de Sachs;

— apport d'une solution d'ATA à 5 %, à la partie supérieure du limbe, en quantité limitée (0,1 ml);

— maintien des plantes à l'obscurité pendant toute la durée de l'expérience.

Les témoins sont placés dès le premier jour en photopériode normale (éclairage fluorescent, 20° C) et reçoivent la même quantité d'ATA.

Sept jours après apport, les témoins laissent apparaître les premières feuilles chlorotiques, tandis que chez les plantes obscurcies aucune manifestation extérieure ne permet de conclure à un transport vers le bourgeon apical.

Le dénombrement, effectué 14 jours après l'apport, donne 16 bourgeons chlorotiques sur 25 pour les témoins et aucun pour les plantes obscurcies. Il se dégage donc la conclusion suivante : pas de transport d'ATA chez les plantes maintenues à l'obscurité.

b. Transport de l'ATA en liaison avec la richesse glucidique d'une feuille. — Pour établir la relation d'un transport de l'ATA avec les mouvements de glucides nous avons repris les conditions expérimentales précédentes : après l'apport d'ATA, les plantes obscurcies sont maintenues pendant 24 h à l'obscurité, puis replacées dans des conditions de photopériode normale.

TABLEAU I.

Tradescantia viridis : Nombre de bourgeons chlorotiques apparus 7 jours et 9 jours après l'apport d'ATA.

	Témoins.	Plantes obscurcies.
7 jours............	27 cas positifs sur 32	0 cas positif sur 32
9 jours............	27 cas positifs sur 32	26 cas positifs sur 32

Les résultats, rapportés dans le tableau I, montrent que chez les feuilles appauvries en glucides, le transport de l'ATA subit un retard correspondant à la phase d'obscurité imposée aux plantes.

Il est donc possible de conclure à une action favorable des glucides sur le transport de l'ATA circulant par la voie libérienne.

c. Transport d'ATA dans le cas où l'on réalise un apport supplémentaire de glucides au niveau des feuilles obscurcies. — Les plantes sont placées dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, mais nous avons pratiqué sur la moitié des plantes un apport simultané d'ATA et de sucres, par injection sous pression (5) d'une solution de saccharose à 0,2 M à la face inférieure du limbe. Les témoins ont reçu la même quantité en eau.

TABLEAU II.

Tradescantia viridis : Nombre de bourgeons chlorotiques apparus 7 jours après l'apport d'ATA.

	ATA + saccharose.	ATA + eau.
7 jours....................	29 sur 34	0 sur 35

Les résultats du tableau II parlent donc en faveur d'un mouvement de l'ATA lié à la présence de glucides.

Ces différents résultats nous ont conduit à étudier dans les mêmes conditions le transport du radiophosphore.

2. CIRCULATION DU ^{32}P EN RELATION AVEC LES MOUVEMENTS GLUCIDIQUES. — Comme précédemment, nous avons réalisé l'apport foliaire de ^{32}P, déterminant son transport par voie libérienne (6), dans les conditions suivantes :

— sur plantes obscurcies pendant 48 h (II);

— sur plantes obscurcies pendant 48 h mais recevant en même temps que le phosphore, une solution de saccharose par injection (III);

— plantes identiques aux précédentes, mais recevant en lieu et place de la solution sucrée, la même quantité d'eau (IV);

— enfin sur des témoins, à feuilles riches en amidon (I).

Les données numériques, correspondant aux activités retrouvées huit jours après l'apport, au niveau du bourgeon terminal, sont réunies dans le tableau III.

TABLEAU III.

Tradescantia viridis : Activités de ^{32}P en relation avec la richesse glucidique.

	I. Témoins.	II. Plantes obscurcies.	III. Plantes obscurcies avec sucre.	IV. Plantes obscurcies avec eau.
Activités.........	1025	545	1037	588

Si l'on établit respectivement dans les deux cas le rapport des activités entre les plantes riches en sucres et les plantes privées d'un transport de glucides, on constate que ces rapports de 1,88 d'une part et de 1,76 d'autre part, parlent en faveur d'un déplacement libérien de phosphore, facilité par les mouvements glucidiques. Mais il est à noter qu'une migration indépendante de ^{32}P, à partir de feuilles pauvres en glucides, n'apparaît pas comme impossible à la différence du transport de l'ATA.

On peut dire que, dans tous les cas que nous avons étudiés, le transport de radiophosphore peut toujours prendre place, même en absence de sucres. Ceux-ci n'apparaissent donc que comme exerçant un rôle favorable mais jamais indispensable dans les mouvements de redistribution du phosphore.

En résumé, si le transport libérien d'un herbicide, tel que l'ATA est étroitement lié à la migration glucidique, les mouvements du phosphore, bien que facilités par les descentes de sucres, peuvent se réaliser indépendamment.

(1) CRAFTS, *Plant Physiol.*, 34, 1959, p. 613.
(2) M. PENOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1325.
(3) JAWORSKI, *Plant Physiol.*, 30, 1955, p. 272.
(4) BARRIER et LOOMIS, *Plant Physiol.*, 32, 1957, p. 225.
(5) P. FROESCHEL, *Mededelingen Landbouwhogeschool Gent*, XVIII.
(6) M. PENOT, *Rev. Gén. Bot.*, 63, 1956, p. 545.

(*Institut de Botanique, Strasbourg.*)

CYTOCHIMIE. — *Sur la teneur en acide désoxyribonucléique des spermatozoïdes de taureaux présentant différents degrés de fécondité.* Note (*) de
MM. **Michel Parez, Jean-Pierre Petel** et Mme **Colette Vendrely**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude de la teneur en ADN des spermatozoïdes de taureaux bons géniteurs montre que leurs spermatozoïdes ont des contenus en ADN proches d'une teneur moyenne qui représente la moitié de la teneur en ADN des cellules somatiques. Certains taureaux de mauvaise fécondité présentent des teneurs anormales en ADN dans leurs spermatozoïdes.

Il est bien établi à l'heure actuelle ([1]) que le contenu en acide désoxyribonucléique (ADN) des noyaux est une constante caractéristique de l'espèce et proportionnelle au nombre de chromosomes. La teneur en ADN des spermatozoïdes par exemple, représente très exactement la moitié de celle des noyaux somatiques diploïdes. Les variations possibles de cette teneur pourraient donc indiquer une atteinte grave du patrimoine héréditaire de la cellule considérée. Dans cet ordre d'idée, Leuchtenberger et coll. ([2]) ont mesuré la teneur en ADN de spermatozoïdes humains dans de nombreux cas de stérilité et ont constaté que la stérilité masculine s'accompagnait d'anomalies marquées de cette teneur (valeurs souvent inférieures à celles des témoins fertiles).

Il nous a paru intéressant d'effectuer des recherches similaires sur les spermatozoïdes de taureaux plus ou moins féconds dans l'espoir de pouvoir utiliser cette mesure comme test de fécondité.

Matériel et méthodes. — Nous avons utilisé le sperme de 18 taureaux en tout, dont 4 de bonne fécondité servant de témoins, 9 de fécondité douteuse ou mauvaise et 5 de très mauvaise fécondité; parmi ces derniers figure, outre le sperme d'un taureau de très mauvaise fécondité, celui de trois de ses fils.

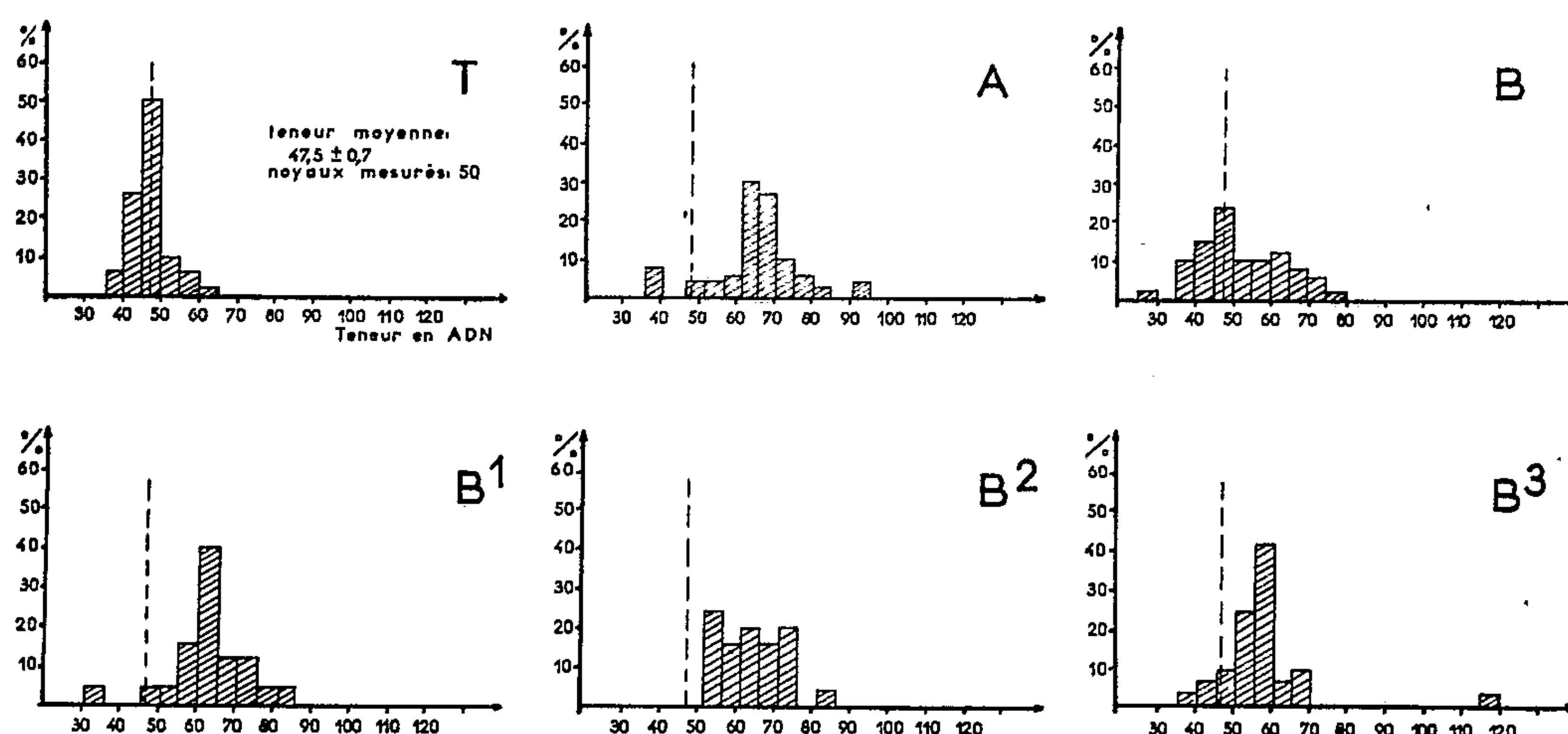
Les éjaculats sont expédiés au laboratoire en colis réfrigérés et sont utilisés quelques heures après leur prélèvement. Les frottis sont faits avec l'éjaculat pur ou dilué à l'eau distillée si nécessaire, fixés immédiatement aux vapeurs d'acide osmique (30 s) et colorés selon la méthode de Feulgen.

Nous avons utilisé pour la mesure du contenu en ADN des spermatozoïdes un appareil conforme dans son principe à celui de Pollister et Moses ([3]). Nous avons ainsi effectué environ un millier de mesures sur les spermatozoïdes de ces 18 taureaux.

Résultats. — Les mesures effectuées sur les spermatozoïdes de taureaux normaux ont donné, en moyenne, des teneurs se situant autour de 50 en valeur relative. La valeur de 100 ayant été établie comme caractérisant les noyaux diploïdes (rein de veau). Le rapport de 1 à 2 qui doit exister

entre le contenu en ADN des spermatozoïdes et celui des noyaux somatiques a donc été parfaitement retrouvé. La comparaison entre les différents échantillons de sperme dont nous avons disposé fait apparaître les résultats suivants (*figure*).

Les histogrammes obtenus pour tous les taureaux de très mauvaise fécondité montrent une gamme très large de valeurs (l'écart maximal s'étendant de 36 à 96). La valeur moyenne peut se trouver proche de 50 ou nettement au-dessus, mais jamais inférieure dans les cas considérés;



Contenu en ADN des spermatozoïdes de différents taureaux.

T, taureau normal d'excellente fécondité; A, taureau de très mauvaise fécondité comportant plus de 25 % de spermatozoïdes anormaux; B, taureau identique à A; B¹, B², B³, fils de B, de très mauvaise fécondité, mais sans anomalie morphologique des spermatozoïdes.

d'autre part, la présence de rares spermatozoïdes à teneur diploïde est à signaler ici. Il est aussi intéressant de constater que les descendants d'un taureau de très mauvaise fécondité (B) et présentant un histogramme très atypique, sont également de mauvais géniteurs et que leur histogramme est également aberrant, bien que leurs spermatozoïdes ne présentent qu'exceptionnellement (dans les cas étudiés) les anomalies morphologiques décrites chez le père. Les teneurs anormales en ADN des spermatozoïdes pourraient donc se retrouver dans la descendance d'un taureau.

Les histogrammes des témoins (*figure*, T), font apparaître une gamme beaucoup plus restreinte pour les valeurs en ADN de part et d'autre de la moyenne qui est conforme à la valeur théorique de 50. Cependant, il nous faut signaler qu'un taureau d'excellente fécondité peut avoir certains spermatozoïdes à teneur très anormale, en beaucoup moins grande quantité, il est vrai, que les taureaux de très mauvaise fécondité.

En ce qui concerne les spermatozoïdes de taureaux de fécondité médiocre, dont aucun ne présente les anomalies morphologiques habituellement responsables d'une baisse de féconditié, la plus grande variabilité peut exister d'un histogramme à l'autre et aucune conclusion nette ne peut

s'en dégager. L'un d'entre eux montre comme le témoin, une homogénéité remarquable dans la population des spermatozoïdes, les autres présentent une certaine dispersion des valeurs et leur moyenne semble généralement plus élevée que la valeur normale.

Conclusions. — Ces résultats préliminaires ne permettent pas encore d'établir de loi générale en ce qui concerne un rapport possible entre la teneur des spermatozoïdes en ADN et la fécondité des taureaux. Cependant, il apparaît que les spermatozoïdes présentant des anomalies morphologiques marquées ont incontestablement des teneurs anormales en ADN. Une bonne fécondité semblerait conditionnée par une population homogène de spermatozoïdes ayant tous des contenus en ADN assez proches de la valeur normale. Toutefois, la présence d'une faible proportion de spermatozoïdes à teneur anormale peut être compatible avec une excellente fécondité. Enfin, un taureau peut présenter une population de spermatozoïdes parfaitement homogène et être malgré cela de fécondité médiocre. Dans ce cas, la cause de la déficience doit être attribuée à d'autres facteurs. De nouvelles recherches sont donc nécessaires pour établir si la teneur en ADN des spermatozoïdes peut être utilisée comme un test valable pour le diagnostic et le pronostic de la fécondité chez les taureaux.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) C. Vendrely, *Bull. Biol. France et Belgique*, 86, 1952, p. 1-87.

(2) C. Leuchtenberger, F. Schrader, D. R. Weir et D. P. Gentile, *Chromosoma*, 6, 1953, p. 1-78.

(3) A. W. Pollister et M. J. Moses, *J. Gen. Physiol.*, 32, 1949, p. 567.

(*Laboratoire de Contrôle biologique et sanitaire des Reproducteurs, École Vétérinaire de Maisons-Alfort* et *Institut de Recherches sur le Cancer Gustave Roussy, Villejuif.*)

HISTOLOGIE. — *Particularités anatomiques et histologiques de l'hypophyse chez les Squamata.* Note (*) de M. **Hubert Saint Girons**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude anatomique et histologique de l'hypophyse de 39 espèces de Squamata, appartenant à 15 familles, apporte les résultats nouveaux suivants : le lobe nerveux est atrophié et dépourvu de fibres neuro-sécrétrices chez *Leptotyphlops dulcis*, le lobe intermédiaire peut être hypertrophié chez des espèces qui ne changent pas de couleur et il est très réduit ou a disparu chez les espèces adaptées à la vie fouisseuse. Les caractères histologiques des six catégories cellulaires reconnues dans l'adéno-hypophyse ont été passés en revue.

L'anatomie de l'hypophyse des Squamata est connue dans ses grandes lignes (1), mais plusieurs groupes importants n'ont pas été examinés à ce point de vue. De plus, la cytologie du lobe distal n'a été l'objet que de trois travaux utilisant les techniques récentes (2), (3), (4).

Pour tenter de combler ces lacunes nous avons débité en coupes sériées l'hypophyse de 178 individus, appartenant à 39 espèces et 15 familles : Varanidés, Anguidés, Gekkonidés, Iguanidés, Agamidés, Chamæléonidés, Scincidés, Lacertidés, Trogonophidés, Amphisbænidés, Typhlopidés, Leptotyphlopidés, Boidés, Colubridés et Vipéridés.

Le produit de neuro-sécrétion est facile à mettre en évidence grâce à la fuchsine-paraldéhyde. Il s'accumule, en quantité variable selon les individus, au niveau des anses que forment les fibres neuro-sécrétrices dans l'éminence médiane et dans le lobe nerveux. Celui-ci est massif chez la plupart des Serpents, plus ou moins pénétré par un récessus infundibulaire parfois ramifié chez les Lézards. Chez une espèce au moins, *Leptotyphlops dulcis*, et peut-être chez tous les membres de la super-famille des Leptotyphlopoidea, le lobe nerveux est extrêmement réduit et apparemment dépourvu de fibres neuro-sécrétrices, tandis que l'éminence médiane est anormalement développée et capable de stocker d'importantes quantités de produit de neuro-sécrétion.

L'hypertrophie du lobe intermédiaire chez les Lézards capables de changer de couleur (*Anolis*, *Chamæleo*) est une donnée classique. Ce phénomène a été retrouvé chez ces espèces et d'autres voisines, appartenant à l'infra-ordre des Iguania, mais aussi chez un Lacertidé qui ne présente aucune variation de teintes, *Acanthodactylus pardalis*. Le lobe intermédiaire est extrêmement réduit chez les espèces fouisseuses. Encore fonctionnel chez *Eryx* et *Trogonophis*, il semble ne plus l'être chez *Blanus* et a complètement disparu chez *Typhlops* et *Leptotyphlops*. D'après le matériel étudié, il semble que les dimensions du lobe intermédiaire varient en fonction directe de la quantité d'insolation normalement subie par l'espèce envisagée, tout au moins dans le cadre de chaque famille.

Lorsqu'il est très développé, le lobe intermédiaire est constitué de nombreux cordons, pourvus à la périphérie de grandes cellules polyédriques, au centre de petits éléments au repos. Chez la plupart des espèces, il est formé de deux couches d'inégale épaisseur, séparées par une mince fente hypophysaire; du côté interne, accolé au lobe nerveux, on trouve de hautes cellules prismatiques unistratifiées; du côté externe, une mince couche d'éléments peu actifs, souvent envahis par les différentes catégories cellulaires du lobe distal. Les cellules du lobe intermédiaire sont généralement pourvues de fines granulations qui réagissent peu à l'acide periodique-Schiff (APS), prennent fortement, après oxydation permanganique, la fuschsine-paraldéhyde et le bleu alcian à pH 3 chez *Anolis*, *Chamæleo* et la plupart des Serpents, beaucoup moins chez les autres espèces. Elles sont plutôt « basophiles » chez la majorité des Lézards et chez les Vipéridés, plutôt « acidophiles » chez les Colubridés et chez *Chamæleo*, franchement « acidophiles » chez *Anolis*.

Les variations de la morphologie du lobe distal semblent présenter peu d'intérêt. Par contre, la reconnaissance de ses différentes catégories cellulaires est un problème d'actualité. Cinq éléments chromophiles ont été reconnus chez la plupart des Squamata.

Les cellules γ, probablement responsables de la sécrétion de l'hormone de lutéinisation, sont localisées dans la région rostrale. Elles réagissent constamment à l'APS et fréquemment à la fuchsine-paraldéhyde et au bleu alcian; elles sont douées d'une nette affinité pour l'hématoxyline et des colorants à pouvoirs de diffusion très variables, d'où le nom d' « amphophiles » qui leur a été donné parfois chez d'autres Vertébrés. Chez la plupart des Colubridés, ces éléments présentent plusieurs particularités : très grands et nombreux, ils réagissent peu à l'APS et sont fortement « acidophiles », ce qui a entraîné leur confusion fréquente avec les cellules X des Lézards. Chez *Vipera aspis*, les variations des cellules γ au cours du cycle annuel sont particulièrement significatives.

Les cellules β qui élaborent, selon toute apparence, l'hormone folliculostimulante, se rencontrent dans la région médiane et surtout dans les zones latérales et ventrales. Ce sont de grands éléments ovoïdes, souvent dégranulés ou vacuolisés, qui réagissent modérément à l'APS ou à la fuchsine-paraldéhyde et retiennent les colorants à faibles pouvoirs de diffusion, dits « basiques ». Lorsque leurs granulations, généralement très fines et en abondance extrêmement variable, sont rassemblées en petites mottes sphériques sous l'action du fixateur, elles deviennent « acidophiles » et, à l'Azan par exemple, tranchent en rouge sur fond bleu ciel.

Les cellules δ, dont le rôle thyréotrope a été nettement établi chez d'autres Vertébrés, sont assez peu nombreuses, éparpillées dans tout le lobe distal avec parfois une prédominance dans la région caudale. Elles sont petites, coniques ou allongées, réagissent très vivement à l'APS,

à la fuchsine-paraldéhyde et au bleu alcian et présentent une « basophilie » plus accentuée que celle des gonadotropes FSH.

Des cellules de type α, mais dont la signification fonctionnelle n'a pas été établie chez les Squamata, siègent dans la région caudale; elles sont généralement petites (sauf chez les Vipéridés et les Anguidés) et nombreuses. Elles ne contiennent pas de mucopolysaccharides, ne réagissent ni à la fuchsine-paraldéhyde ni au bleu alcian et sont douées d'une nette affinité pour les colorants à forts pouvoirs de diffusion, dits « acides ». En général, elles sont plutôt orangéophiles à l'Azan.

Dans les régions médianes ou médio-rostrales, on rencontre des cellules que nous ne pouvons encore homologuer à aucune des catégories décrites par Romeis ([5]) et qui ont été provisoirement dénommées X. Grandes et nombreuses chez les Lézards, beaucoup plus petites chez les Serpents, elles manifestent des affinités tinctoriales analogues à celles des précédentes, mais réagissent parfois légèrement à l'APS et sont plutôt carminophiles à l'Azan.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

([1]) K. G. WINGSTRAND, *Structure and development of the Avian pituitary*, C. W. K. Gleerup Lund, 1951.

([2]) M. R. MILLER, *The endocrine basis for reproductive adaptation in Reptiles* in *Comparative Endocrinology*, A. Grobman, New-York, 1958.

([3]) H. SAINT-GIRONS, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 5-7.

([4]) H. SAINT-GIRONS, *Ann. Histoch.*, 4, n° 2, 1959.

([5]) B. ROMEIS, *Hypophyse* in W. VON MÜLLENDORF, *Handbuch mikrosk. Anat. des Menschen*, 6, J. Springer, Berlin, 1940.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, boulevard Raspail, Paris, 6e.)

PHYSIOLOGIE. — *Troubles sanguins et osseux observés chez le jeune Rat soumis à un régime apparemment complet et équilibré. Action préventive de la vitamine D et du lactose.* Note de Mlle **Yvonne Dupuis** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Chez le jeune Rat recevant dès le sevrage un régime considéré comme complet et équilibré, la calcémie s'abaisse et l'ossification est perturbée. Ces troubles n'apparaissent pas si le régime contient du lactose ou de la vitamine D.

Nous avons montré récemment l'action antirachitique commune du lactose et de la vitamine D sur le jeune Rat préalablement rendu rachitique par un régime déficient en calcium. En l'absence du lactose ou de la vitamine, l'administration ultérieure d'un régime équilibré, de teneur normale en calcium, ne permet qu'une amélioration lente et partielle de deux perturbations caractéristiques du rachitisme : désordres de l'ossification et hypocalcémie [2]. Si l'on a soin de purifier certains des composants de ce régime équilibré en sorte qu'il soit totalement dépourvu de vitamine D et d'autres facteurs d'activité antirachitique semblable, l'amélioration de l'état rachitique n'apparaît plus. Ainsi, en dépit du calcium mis à la disposition de l'animal rachitique, la calcémie demeure à un niveau très bas. Dans de telles conditions, le calcium alimentaire est entièrement passif; il ne devient efficace à l'égard de l'hypocalcémie qu'en présence de lactose ou de vitamine D [3].

Ces faits nous ont conduite à rechercher si la passivité du calcium observée précédemment était la conséquence de l'état rachitique de l'animal ou de l'absence de vitamine D ou d'autres facteurs actifs sur l'utilisation du calcium. Dans la présente Note nous étudierons donc la calcémie et la morphologie de l'os du jeune Rat soumis dès le sevrage :

— soit à un régime équilibré mais dépourvu de substances qui se sont révélées actives sur l'utilisation du calcium;

— soit au même régime équilibré mais contenant certaines de ces substances actives, lactose ou vitamine D.

Conditions expérimentales. — 24 rats albinos âgés de 19 jours et pesant de 25 à 34 g, sont répartis en trois lots, équivalents du point de vue portée, sexe et poids, lots nommés « témoin », « lactose » et « vitamine D », selon le caractère particulier de ces régimes.

Le régime témoin contient en grammes pour 100 g : amidon de blé, 69; ovalbumine, 18; huile d'arachide, 8; mélange vitaminique [4], 1 [5]; mélange salin [6], 3; H_2KPO_4, 0,5; TiO_2, 0,5; acétate d'axérophtol, 500 U. I. Les régimes « lactose » et « vitamine D » diffèrent du précédent, le premier

par la substitution de 20 % de lactose à la même proportion d'amidon, le second par l'incorporation de 20 U. I. de calciférol pour 100 g de régime.

Tous les animaux sont sacrifiés après avoir reçu les régimes d'expérience pendant 30 jours. La teneur du sérum en calcium est déterminée selon la technique de Kingsley et Robnett ([7]). Les tibias sont prélevés. Des examens histologiques sont pratiqués sur la région du plateau tibial.

Résultats. — L'examen des valeurs relatives à la calcémie de chaque animal en fin d'expérience indique bien que le régime témoin dont les teneurs en calcium et en phosphore sont respectivement de 0,570 et 0,350 % ne permet pas aux rats de maintenir leur calcémie : le calcium sanguin subit une chute d'environ 50 %. Par contre, l'incorporation de vitamine D ou de lactose à ce régime assure une calcémie normale ([8]).

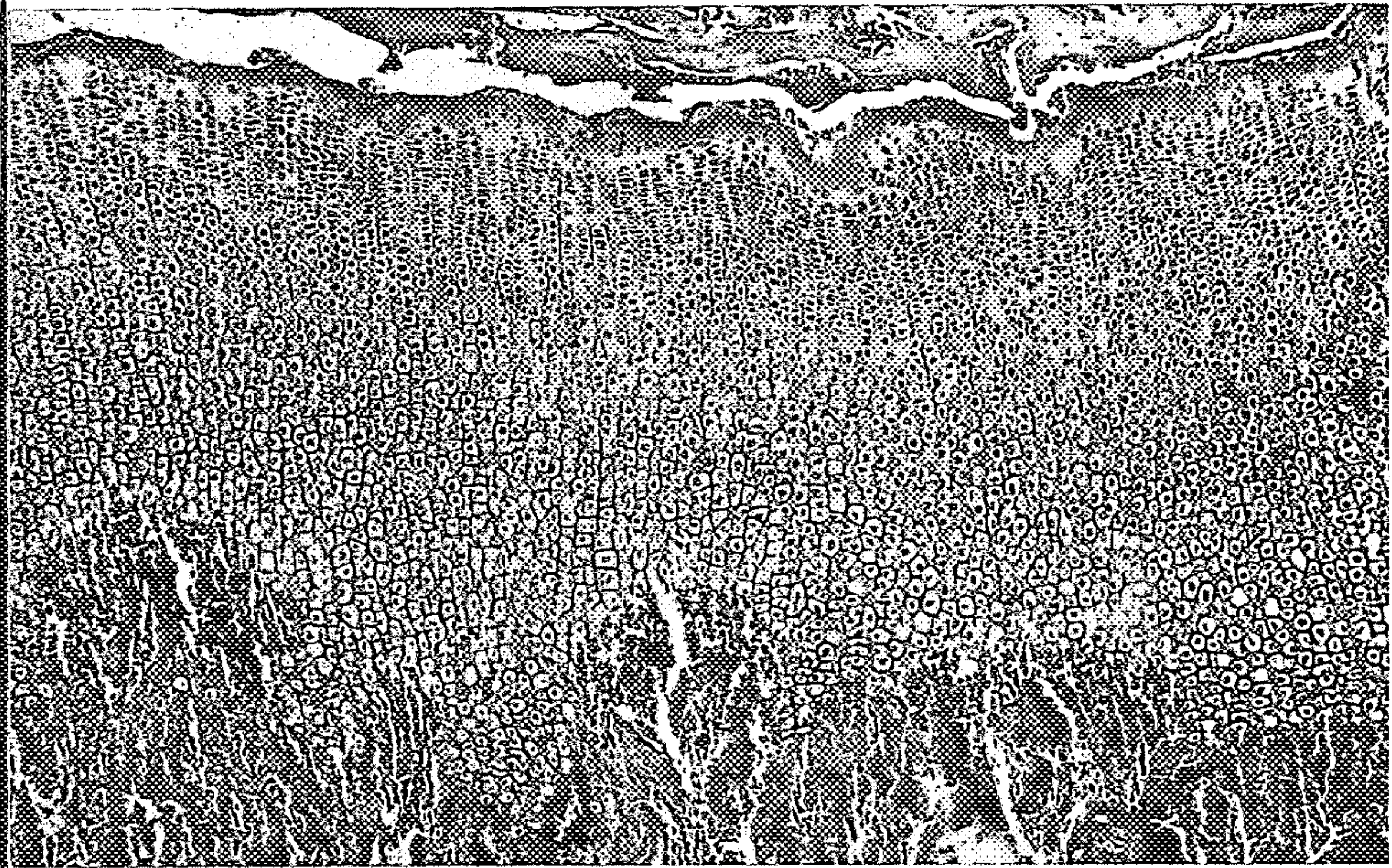
	Calcémie en (mg/l).								
	Valeurs individuelles.								Valeurs
Lots.									moyennes.
Témoin	43	50	60	38	55	45	50	38	47,5
Lactose	100	108	110	113	108	118	120	111	111
Vitamines D	110	120	113	115	105	118	110	115	113,5

Les coupes histologiques des tibias des animaux du lot « témoin » présentent des signes caractéristiques de rachitisme. Il y a un épaississement considérable du cartilage de conjugaison. De plus les travées directrices présentent une grande irrégularité. Elles sont peu nombreuses, épaisses, tortueuses et, de ce fait, désorientées. Pour les lots « lactose » et « vitamine D » la zone d'ossification est normale.

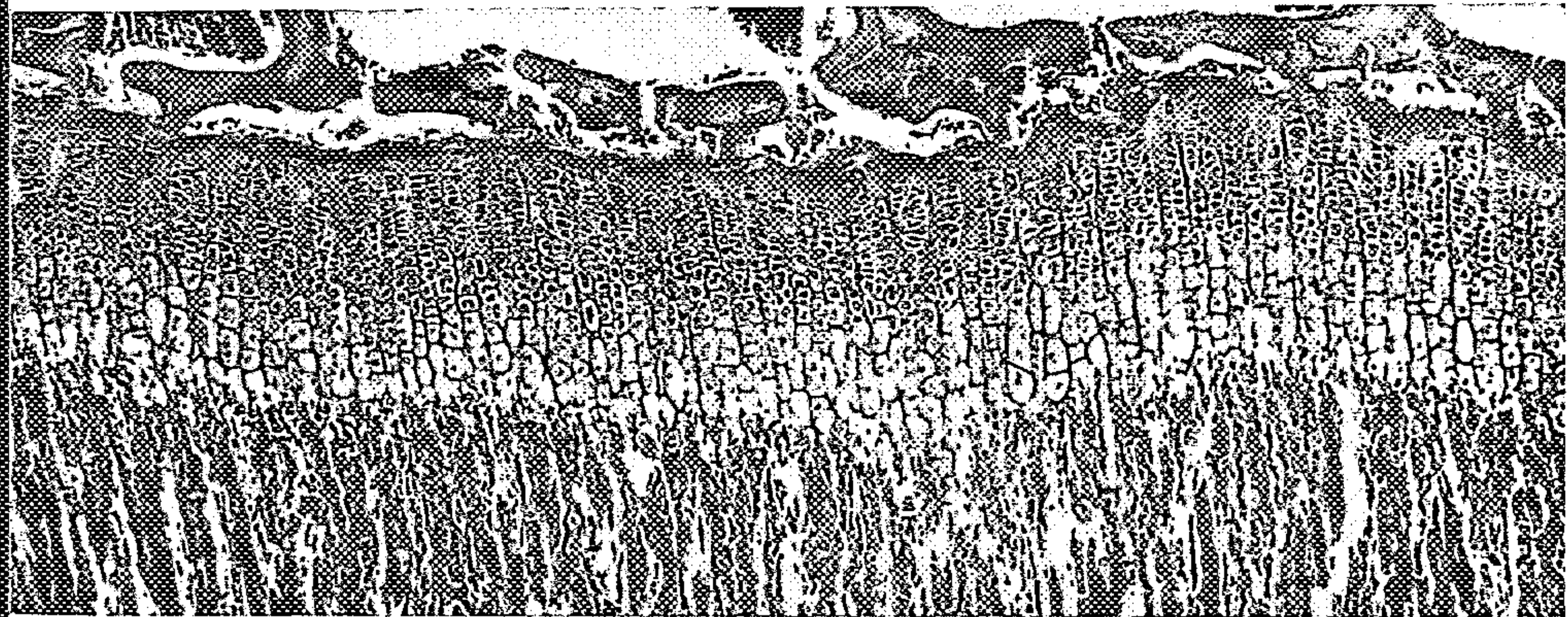
Discussion. — Les perturbations calciques et les altérations osseuses présentées par les animaux du lot « témoin » sont identiques à celles observées chez des rats rachitiques ayant reçu un régime hypocalcique ([2]). Ces constatations révèlent la passivité du calcium introduit dans un régime équilibré mais privé de vitamine D ou de tout autre facteur actif sur l'utilisation du calcium. Ces résultats s'opposent aux données classiques concernant la sensibilité du Rat à la déficience en vitamine D. Jones écrit en 1954 : « Il est impossible de produire du rachitisme chez les rats sauf si le régime est pauvre en phosphore ou en calcium » ([9]). De même, Nicolaysen rappelle que « la capacité extraordinaire du Rat pour absorber le calcium a conduit à conclure que la vitamine D n'est pas nécessaire au Rat puisque du cartilage non calcifié n'apparaît pas si le régime est riche en calcium et phosphore » ([10]).

L'origine de la divergence entre les conclusions de ces auteurs et les nôtres réside dans la composition des régimes. Les régimes employés par les divers auteurs, le plus souvent à base de substances complexes telles que la farine de maïs, le gluten, la caséine brute, contiennent, en tant qu'impuretés, des substances actives sur l'utilisation du calcium. L'existence de « vitamine D », démontrée récemment chez les végétaux par

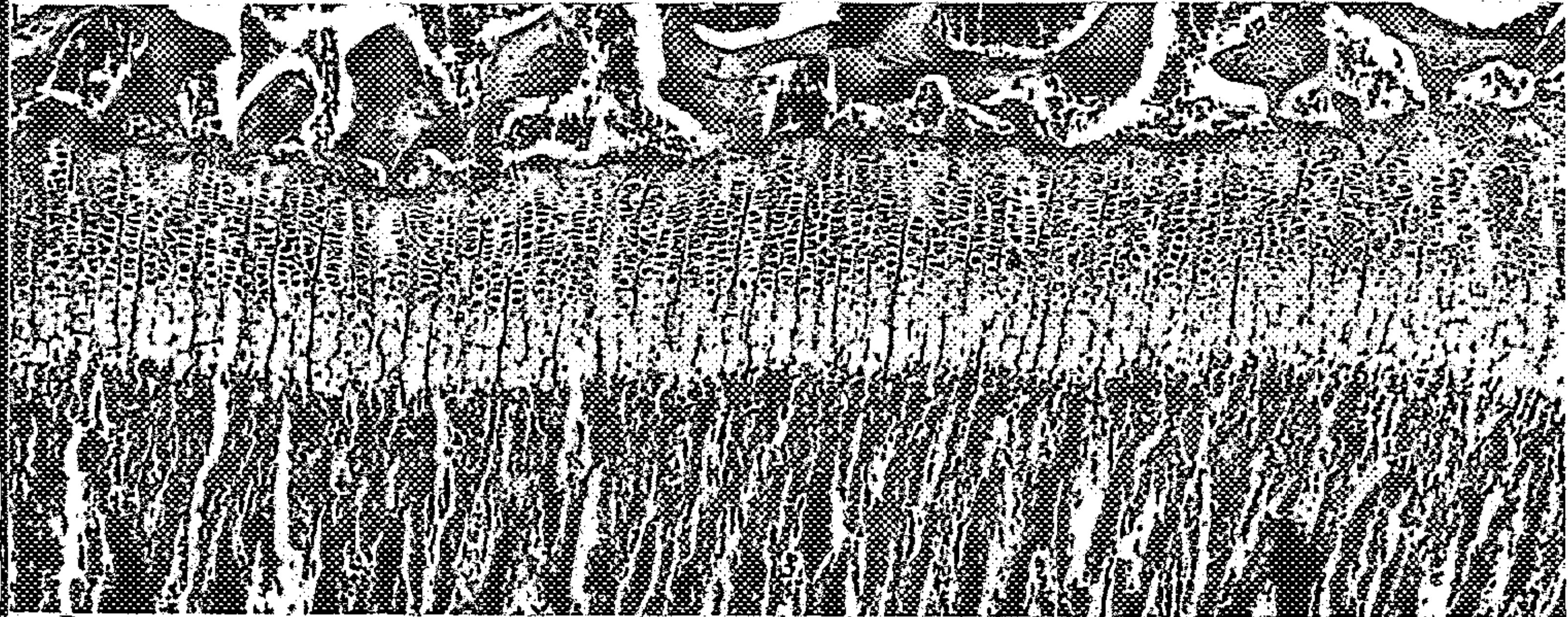
JEUNES RATS régime équilibré $\frac{Ca}{P} = 1.6$



Témoin



Lactose



Vit. D

Métaphyse tibiale ×40

Raoul, a pu fausser à la base un certain nombre d'expériences par une appréciation erronée de la valeur antirachitique des régimes [11]. Notre régime semble ne pas permettre ces causes d'erreurs.

En résumé, nos constatations montrent que la vitamine D est indispensable au jeune Rat. Elles montrent également que l'action de cette vitamine est comparable à celle du lactose. En présence de ces composés, le calcium alimentaire est capable, chez le jeune Rat recevant dès le sevrage un régime apparemment complet et équilibré, de remplir ses fonctions essentielles, c'est-à-dire de maintenir la calcémie à sa valeur normale et d'assurer une ossification normale.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Huguette Saussay et de Mme Monique Allez.

(2) P. Fournier et Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3050.

(3) Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3383.

(4) J. Fischer, *Amer. J. Physiol.*, 188, 1957, p. 550.

(5) 2 μg de biotine sont injectés chaque jour par voie sous-cutanée en vue de pallier à une déficience en biotine provoquée par l'ingestion d'ovalbumine.

(6) R. Hubbel, L. Mendel et A. Wakeman, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.

(7) G. Kingsley et O. Robnett, *Amer. J. Clin. Path.*, 27, 1957, p. 223.

(8) Ces résultats s'accordent avec ceux que nous avons obtenus selon un mode opératoire semblable mais avec de la caséine « Byla » dévitaminée à la place de l'ovalbumine. Dans ces conditions, la calcémie des animaux des lots « témoin », « lactose » et « vitamine D » ayant reçu les régimes d'expérience pendant deux mois est respectivement de 70, 108 et 111 mg/l.

(9) J. H. Jones, dans W. Sebrell et R. Harris, *The Vitamins*, Academic Press, New-York, 2, 1954, p. 253.

(10) R. Nicolaysen et N. Eeg-Larsen, *Vitamins and Hormones*, Academic Press, New-York, 11, 1953, p. 29.

(11) Y. Raoul, N. le Boulch, J. Chopin, P. Meunier et A. Guerillot-Vinet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 439.

(Laboratoire de Physiologie de la Nutrition du C. N. R. S., 16, rue de l'Estrapade, Paris, 5e.)

PHYSIOLOGIE. — *Déclenchement de la puberté chez la Ratte ou Souris après implantation d'hypothalamus.* Note (*) de MM. **Vincent Donnet** et **Jacques Michel Chevallier**, présentée par M. Léon Binet.

Les recherches entreprises pour élucider le mécanisme par lequel la cortisone suspend le cycle génital des rongeurs ([1]) nous ont amené à incriminer l'intervention d'un chaînon hypothalamique ([2]) et incité à préciser les effets des implants d'hypothalamus sur les femelles impubères.

L'implant provenant de rattes en pleine activité génitale, est délimité : en avant par une section préoptique, en arrière par le bord postérieur des tubercules mamillaires, latéralement par le sillon qui longe le lobe temporal. En profondeur la limite, assez imprécise, est fonction des dimensions de l'encéphale.

L'implantation elle-même se réduit à une injection sous-cutanée ou intramusculaire, l'aiguille ordinaire étant simplement remplacée par un trocart.

180 rattes et souris respectivement âgées de 33 et 18 jours ont été utilisées pour cette expérimentation.

Résultats. — Le complexe hypothalamique déclenche l'ouverture vaginale, dans 80 % des cas, en moins de 24 h, avec un maximum entre 10 et 18 h, mais il n'est pas rare de noter des *pubertés* plus précoces encore : 6, 4 et 2 h. Quoi qu'il en soit, en ne considérant que le chiffre le plus grand, il est curieux de constater que la puberté consécutive aux implants hypothalamiques survient dans un laps de temps nettement inférieur à celui que nécessite *une* homogreffe hypophysaire soit 36 h et plus ([3]).

Enfin, phénomène paradoxal au premier abord, si l'on implante simultanément l'hypothalamus et l'hypophyse du *même* animal, on assiste, contrairement à ce que nous avions pensé, non à un effet cumulatif, mais au contraire à une apparition pubertaire retardée par rapport à celle qui survient lors des implants séparés.

Commentaires. — Il est classique d'admettre que chez les Rongeurs, l'ouverture du vagin est contemporaine de l'installation de la puberté. Mais ce phénomène physiologique s'accompagne de manifestations vaginales qui témoignent de l'entrée en jeu de l'axe hypophyso-ovarien. Or tous les frottis vaginaux examinés dans ces cas de puberté précoce, n'ont jamais présenté les caractères cytologiques classiques du cycle œstral.

A côté de quelques rares cellules kératinisées ou d'autres qui rappellent celles du pro-œstrus, on y observe surtout une multitude de cellules basophiles paraissant correspondre aux parabasales témoignant d'une insuffisance hormonale.

Cette réaction vaginale déjà faible en soi est, par ailleurs, transitoire. D'autre part, cette puberté ne se rencontre pas chez les rattes impubères surrénalectomisées et nous avons d'autres raisons de penser qu'elle est la conséquence de la mise en jeu de l'axe hypophyso-surrénalien.

Résumé. — L'implantation d'hypothalamus entraîne une pseudo-puberté précoce. Nous reviendrons sur son déterminisme, mais on peut déjà remarquer que dans les conditions expérimentales rapportées, l'implant ne peut agir que par voie *humorale*. Des tentatives sont faites pour préciser si l'on se trouve en présence des neuro-humeurs.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) *Voir* Bibliographie personnelle dans : V. DONNET, J. M. CHEVALLIER, J. C. DUFLOT et M. JACQUIN, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1028.

(2) V. DONNET, J. M. CHEVALLIER, J. C. DUFLOT et A. PRUNEYRE, *Mécanisme par lequel la cortisone inhibe le cycle génital.* III. *Rôle de l'hypothalamus*, Soc. Biol., Marseille, 21 octobre 1960.

(3) V. DONNET, J. M. CHEVALLIER, J. C. DUFLOT et M. JACQUIN, *C. R. Soc. Biol.*, 154, n° 2, 1960, p. 390.

(*Laboratoire de Médecine expérimentale, Faculté de Médecine, Marseille.*)

NUTRITION. — *Influence de la race et de l'âge sur l'urémie des vaches tropicales soumises à une alimentation naturelle.* Note (*) de

MM. **Claude Labouche, Paul Amalou** et Mme **Madeleine Sauvestre**, présentée par M. Clément Bressou.

L'urémie moyenne mensuelle des vaches à bosse (race zébu-maure) est significativement moins élevée que celle des vaches sans bosse (race N'Dama) d'âge sensiblement égal. Chez ces dernières, l'urémie moyenne mensuelle est plus accusée chez les animaux âgés que chez les sujets plus jeunes.

L'étude porte sur un troupeau de 26 animaux, nourris exclusivement au pâturage et dont l'urémie a été mesurée mensuellement pendant un an, de mai 1959 à avril 1960 ([4]).

1. *Influence de la race.* — L'urée sanguine mensuelle moyenne de six animaux à bosse (race zébu-maure) a été comparée à celle d'un lot de vaches sans bosse (race N'Dama), d'âge sensiblement équivalent, et comportant 11 sujets. L'âge moyen du lot zébu est de 6 ans et demi (âges extrêmes : 4 et 9 ans). Celui du lot N'Dama est de 6 ans (âges extrêmes : 5 et 7 ans).

Les urémies moyennes mensuelles, en milligrammes par litre, relevées pendant les 12 mois de l'observation, sont les suivantes :

Mois	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
N' Dama	146	327	424	430	323	330	309	265	174	314	275	154
Zébu	175	332	378	372	273	325	288	241	168	272	233	145

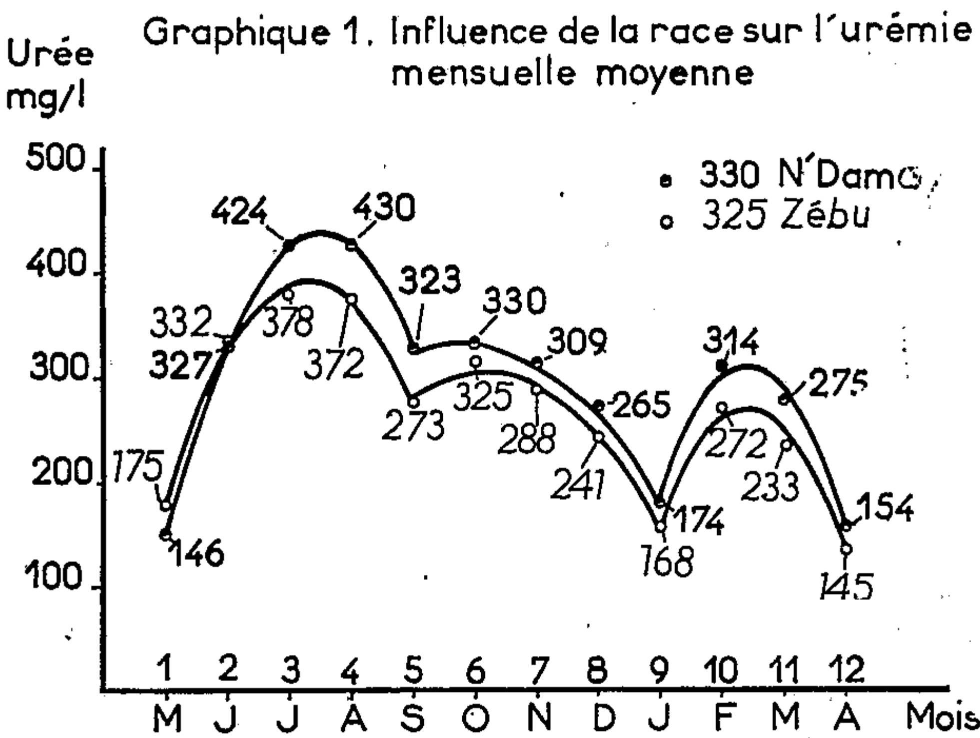


Fig. 1.

Si l'on excepte les deux premiers mois, le sang des vaches sans bosse est constamment plus riche en urée que celui des zébus. Dans les deux cas, l'urémie suit les fluctuations saisonnières précisées dans une Note antérieure ([4]) (*fig.* 1).

L'étude statistique montre que, pour l'ensemble de l'année, l'estimation de la variance résiduelle calculée à partir de la variation liée à la race

est plus de neuf fois supérieure à la variance résiduelle. Le seuil de signification étant de 4,84, on peut considérer que la différence observée entre les urémies des deux lots est fortement significative.

L'influence de la race sur l'urémie, déjà signalée en milieu tempéré ([1]), n'avait pas encore été relevée en milieu tropical ([3]).

2. *Influence de l'âge.* — Au sein du troupeau de vaches N'Dama, deux lots ont été constitués. Le premier comprend 11 animaux dont l'âge varie de 5 à 7 ans, et le second, 9 animaux de 11 à 14 ans.

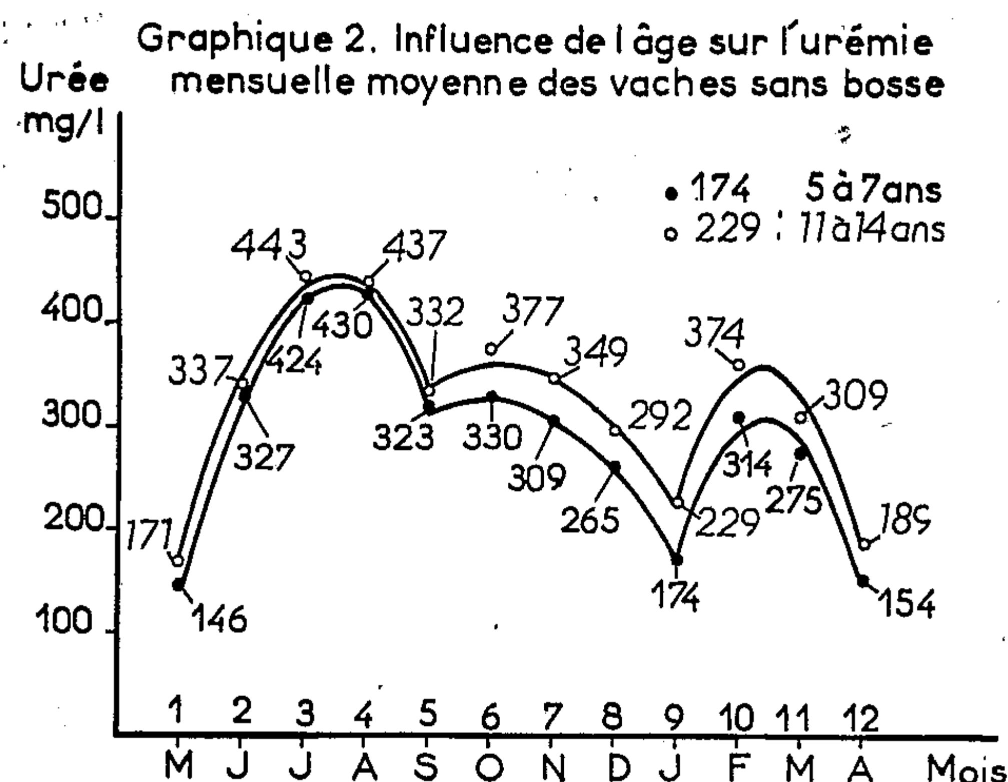


Fig. 2.

Les urémies moyennes mensuelles, en milligrammes par litre, de ces deux effectifs sont regroupées dans le tableau suivant :

Mois	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
5 à 7 ans	146	327	424	430	323	330	309	265	174	314	275	154
11 à 14 ans	171	337	443	437	332	377	349	292	229	374	309	189

Le sang des animaux âgés est plus riche en urée que celui des vaches plus jeunes. Quel que soit l'âge, on enregistre, pour les deux lots, des variations saisonnières parallèles ([4]) (*fig.* 2).

Si l'on calcule la variance résiduelle des observations à partir de la variation due à l'âge, l'estimation obtenue est plus de 30 fois supérieure à la variance résiduelle réelle. On peut donc accorder une haute signification à l'intervention de l'âge sur le niveau urémique moyen des animaux observés.

Des études menées antérieurement ([2]) n'avaient pas permis de mettre en évidence cette influence sur l'urée sanguine des grands ruminants tropicaux.

(*) Séance du 14 novembre 1960.
([1]) J. C. GREATOREX, *Brit. Vet. J.*, 111, 1955, p. 300-308.
([2]) P. J. HAMERSMA, *Onderstepoort J. Vet. Sc.*, 8, 1937, p. 443-483.
([3]) E. R. JONES, *Vet. Rec.*, 55, 1943, p. 128-129.
([4]) CL. LABOUCHE, P. AMALOU et M. SAUVESTRE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1148.

(*Laboratoire Central de l'Élevage, Dakar.*)

BIOLOGIE ANIMALE. — *Le cycle sexuel de la Salamandre tachetée,* Salamandra salamandra quadri-virgata, *dans l'Ouest de la France.* Note (*) de M. **Jean Joly**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les cycles sexuels mâle et femelle sont étudiés sur une population de Salamandres tachetées. Le testicule renferme toute l'année du sperme mûr. La période des accouplements dure huit mois, d'octobre à mai. L'ovogenèse commence aussitôt après l'ovulation. La gestation semble être de type rudimentaire (on peut élever les embryons depuis un stade précoce dans l'eau pure).

Les travaux qui ont porté sur la biologie sexuelle de la Salamandre sont presque tous anciens et souvent contradictoires. Aucun n'envisage le cycle des gonades dans les deux sexes au sein d'une même population. Les essais de synthèse, tels ceux de Schwalbe ([1]) et de Francis ([2]), s'avèrent fort précaires en raison des données multiples mais fragmentaires, obtenues par les divers auteurs dans des régions différentes et à des altitudes variées. Pour ces raisons, nous rapportons ici l'essentiel de résultats acquis au cours d'une étude d'ensemble sur la biologie de la Salamandre. Notre enquête concerne plus de 150 spécimens de *Salamandra salamandra quadri-virgata* (= *taeniata*) capturés à tous les stades des cycles dans une forêt du Sud de la Sarthe pendant trois années consécutives.

A. *Cycle sexuel des mâles.* — Champy ([3]), Aron ([4]) et autres ont décrit le cycle des Tritons indigènes. Chez ces animaux, tous les spermatozoïdes quittent les testicules au printemps, époque de l'accouplement, après quoi a lieu la spermatogenèse estivale qui reconstitue dès l'automne un testicule mûr; c'est seulement au printemps suivant que les gamètes passent de nouveau dans le canal Wolff. Toutefois, quelques cystes peuvent être évacués avant l'hiver avec formation d'un peu de « tissu glandulaire » qui régresse rapidement. Chez la Salamandre, dans l'Ouest de la France, le testicule est comparable, au printemps à celui des Tritons [*cf.* Aron ([4])]; mais son évolution s'avère différente. La période des accouplements, matérialisée par la présence de « tissu glandulaire adipopexique » (décrit par Aron chez les Urodèles), se termine en mai. A cette époque, on distingue dans chacun des lobes du testicule un lobule immature antérieur et un lobule mûr caudal. Dans la région immature, la spermatogénèse, précédée par une vague pré-spermatogénétique souvent abortive, va devenir très active entre fin mai et août. Le poids du testicule droit passe de 0,30 à 0,65 % du poids du corps. Quelques cystes sont encore en spermatogénèse à l'automne. Contrairement à ce qui a lieu chez les Tritons, le lobule à spermatozoïdes mûrs ne disparaît pas au cours de l'été. Il représente en août 20 à 40 % de la surface totale d'une coupe longitudinale de testicule. Jusqu'à la fin du mois d'août, le tissu glandulaire manque et aucun cyste ne se vide. Dans quelques-uns les spermatozoïdes sont phagocytés par les

cellules de Sertoli. Dès le début de septembre, nombreux sont les cystes du lobule mûr qui évacuent leurs spermatozoïdes et se transforme progressivement en « amas endocriniens ». En même temps, le poids de l'organe diminue. La période des accouplements débute à cette époque et va se poursuivre jusqu'en mai. En octobre et en novembre, nous avons observé des préliminaires d'accouplements sur le terrain. Au début de novembre, le « lobule immature » qui a évolué et contient maintenant des spermatozoïdes, commence à se vider à son tour. Cependant, la moitié seulement de ses spermatozoïdes sera évacuée au printemps; le reste va constituer

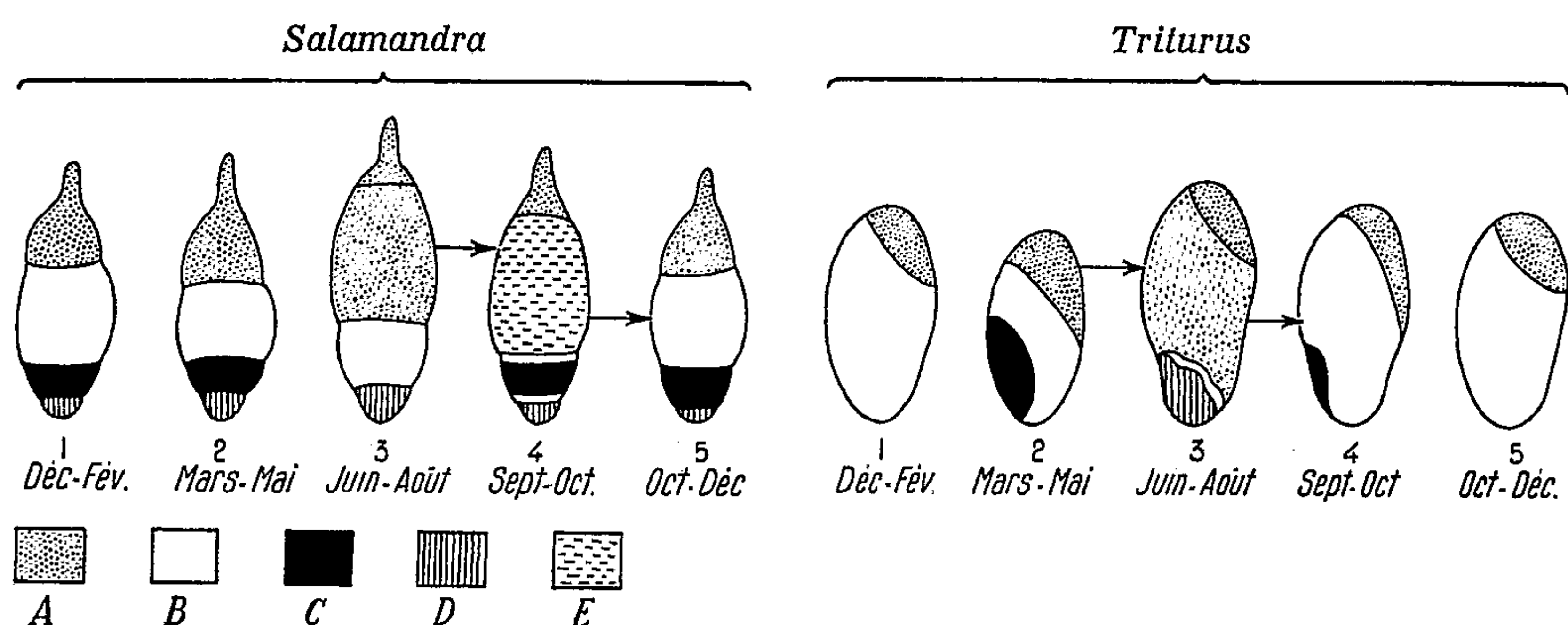


Schéma comparatif des cycles testiculaires de la Salamandre tachetée et des Tritons dans l'Ouest de la France. Coupe longitudinale d'un lobe aux différentes époques de l'année. A, lobule immature (spermatogonies et stades de la spermatogenèse); B, spermatozoïdes mûrs; C, tissu glandulaire adipopexique; D, tissu résiduel; E, spermatozoïdes récemment transformés.

le « lobule mûr » qui persistera pendant l'été, tandis que les spermatogonies antérieures auront produit un nouveau lobule immature. La période pendant laquelle les accouplements sont possibles chez la Salamandre s'étend donc en général sur huit mois; de la mi-septembre au mois de mai. En hiver, l'activité reproductrice ne peut cependant se manifester que lorsque les conditions météorologiques le permettent [Joly ([5])]. Le testicule contient des spermatozoïdes mûrs en toutes saisons, mais le canal de Wolff en est dépourvu entre juin et août dans la plupart des cas.

B. *Cycle sexuel des femelles.* — On sait que l'ovaire de la Salamandre tachetée produit, chaque année, 10 à 35 ovocytes mûrs de plus de 5 mm de diamètre. Dans la Sarthe, l'ovulation a lieu généralement au début de juillet. Dès la fin de ce mois, la vitellogenèse est à nouveau en cours dans la plupart des ovocytes dont certains atteignent 2,5 mm. A la fin de l'année, au moment de la parturition, leur diamètre moyen approche de 3,5 mm. Les ovocytes ne dépassent pas 4 mm. en mars. Le poids de l'ovaire droit représente de 0,6 à 4 % du poids du corps au cours du cycle annuel. L'ovulation, et par conséquent la fécondation, à lieu à une date à laquelle l'accouplement est impossible en raison notamment du cycle des mâles et de la

rareté des sorties estivales; la conservation des spermatozoïdes dans le réceptacle séminal des femelles [Joly ([6])] est donc une nécessité biologique.

L'ovulation est suivie de la « gestation » qui se termine habituellement à la fin de l'automne, mais peut se prolonger jusqu'au printemps. La larve ne se libère de son enveloppe qu'au moment de la parturition (du moins dans les régions de plaine) : c'est un exemple typique d'ovo-viviparité. Kaufman ([7]) considérant que les poids de l'œuf et de la larve sont dans le rapport de 1 à 1,7, a émis l'hypothèse que les embryons se développent aux dépens du seul vitellus. Effectivement, nous avons pratiqué l'élevage *in vitro*, dans l'eau pure, d'embryons prélevés à un stade précoce (en juillet) dans l'utérus maternel. Ces animaux se sont développés parfaitement, et, après alimentation, leur métamorphose s'est effectuée dans des conditions tout à fait normales. On note la présence dans l'ovaire des femelles gestantes de structures qui s'apparentent, du moins morphologiquement, à des corps jaunes, mais qui n'empêchent nullement la vitellogenèse de se poursuivre activement. Tout nous porte donc à penser que la « gestation » de la Salamandre tachetée, n'est qu'une rétention sans incidence trophique sur l'embryon (sauf en ce qui concerne l'eau et l'oxygène).

Une étude comparative est en cours sur des animaux récoltés dans les Hautes-Pyrénées à 1000 m d'altitude. Les premiers résultats permettent d'affirmer que les cycles mâle et femelle sont différents ou au moins décalés par rapport à ceux des animaux de plaine. Dans les Pyrénées, l'accouplement paraît possible au mois d'août (tissu glandulaire dans le testicule, sorties nombreuses). En revanche, à cette époque les femelles ne sont généralement pas « gestantes », l'ovulation ne se produisant qu'après une longue ovogenèse estivale et automnale. Dans certains cas, les modalités mêmes de la gestation diffèrent de celles des animaux de plaine. L'étude du cycle en altitude permettra de préciser les variations importantes dans l'évolution génitale en fonction de l'écologie chez la Salamandre tachetée.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) G. Schwalbe, *Z. Biol.*, 16, 1896, p. 340-396.
(2) E. T. B. Francis, *The anatomy of the Salamander*, Oxford, 1934.
(3) C. Champy, *Arch. Zool. expér.*, 52, 1913, p. 13-304.
(4) M. Aron, *Arch. Biol.*, 34, 1924, p. 1-116.
(5) J. Joly, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 208-215.
(6) J. Joly, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2269.
(7) L. Kaufman, *Bull. inter. Acad. Sc.*, Cracovie, 1913, p. 24-31.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

BIOLOGIE. — *Sur la reproduction de* Diastrophus rubi *Hartig* (*Hyménoptères*, Cynipidae). Note de M. **Roger Folliot**, transmise par M. Raymond-A. Poisson.

Chez ce Cynipide est mise en évidence une parthénogénèse éventuelle arrhénotoque, et non thélytoque, comme il était admis jusqu'alors.

Parmi les Cynipides gallicoles, le groupe des Aulacinés, considéré comme « primitif », présente des cycles de développement extrêmement variés. Il comprend des espèces bisexuées (*Xestophanes potentillae* Retz., *Aulax hieracii* Bouché, etc.) où la reproduction sexuée est obligatoire et des espèces où les mâles sont très rares (genre *Rhodites* Hartig) ou absents (*Aulax glechomae* Hartig, etc.) pratiquant une parthénogénèse thélytoque sub-constante ou constante.

L'espèce *Diastrophus rubi* Hart. fonde des galles sur quelques espèces du genre *Rubus* L. De ces galles sortent, un an après, de nombreux individus des deux sexes. Cette espèce est généralement considérée comme occupant une position intermédiaire entre les espèces obligatoirement sexuées et les Rhoditinés parthénogénétiques, gallicoles également de Rosacées du genre *Rosa* L.

L'attribution de cette position à l'espèce *Diastrophus rubi* Hart. se fonde sur le faible taux des mâles dans les populations, et sur l'affirmation suivante de J. J. Kieffer (1901) : « Il est à remarquer que les mâles sont ordinairement plus rares que les femelles et que ces dernières peuvent, au moins pour certaines espèces, propager leur race sans le concours du mâle. J'ai observé ce cas pour *Diastrophus rubi*, etc. » ([1]). Kieffer se réfère là, à une expérience réalisée par lui-même auparavant en 1887 ([2]). Il a, en effet, constaté la fondation d'*une* galle par une femelle vierge. Mais il ne signale pas avoir observé le sexe des descendants.

Pour l'espèce américaine voisine, *Diastrophus nebulosus* Osten-Sacken, A. Kinsey, 1920 ([3]), se basant sur le taux des mâles (30 % du total), aboutit à une conclusion analogue : « ...it is very likely that this scarcity of males results in unfertillized eggs being laid very often and the parthenogenetic development of these eggs is not unlikely ».

Parallèlement à d'autres recherches concernant le cycle de développement des Cynipides (Folliot, 1959) ([4]), j'ai entrepris des expériences de parthénogenèse « contrainte » avec des femelles vierges de *Diastrophus rubi* Hart. La virginité des femelles est assurée par le prélèvement de celles-ci, dès leur sortie de la galle, ce qui évite tout rapport avec un mâle.

En 1958, *neuf femelles vierges* d'origines variées, ont été déposées séparément sur des ronces (*Rubus fruticosus* L.), protégées par des sacs de

mousseline, à l'extérieur. Trois de ces femelles ont produit chacune une galle très petite, d'où aucune sortie spontanée d'insecte n'a été observée l'année suivante, à l'époque normale (avril-mai). Cependant j'ai pu extraire par la suite, trois mâles de deux de ces galles. Ce résultat, bien que numériquement faible, étant en contradiction avec l'opinion reçue, m'a incité à poursuivre mes expériences.

En 1959, *cinq femelles vierges*, issues d'une même galle, déposées séparément sur cinq pieds de ronce, en pot, à l'abri des intempéries, ont produit *chacune une galle* assez volumineuse. De ces galles, en 1960, j'ai constaté les sorties naturelles suivantes :

Femelles vierges.	Descendance.	Femelles vierges.	Descendance.
N° 1............	3 mâles	N° 4........	20 mâles
N° 2............	28 »	N° 5............	34 »
N° 3............	22 »		

D'autres expériences actuellement en cours, concernant le mode de reproduction avec ou sans fécondation chez plusieurs Aulacinés, me permettront vraisemblablement de mieux situer biologiquement l'espèce *Diastrophus rubi* Hart. dans l'ensemble de ce groupe.

Conclusion. — Lorsqu'on contraint des femelles de l'espèce *Diastrophus rubi* Hart. à pondre sans avoir été fécondées, les œufs qui se développent donnent des *mâles*, comme cela est ordinairement la règle chez les Hyménoptères.

La parthénogénèse éventuelle chez cette espèce réputée thélytoque est au contraire arrhénotoque.

(1) *Monographie des Cynipides d'Europe et d'Algérie*, Hermann, Paris, I, 1897-1901, p. 227.

(2) Suite aux *Contributions à la Faune et à la Flore de Bitche* (*Bull. Soc. Hist. nat. Metz*, 1887, p. 14-15).

(3) *Bull. Amer. Mus. Nat. Hist.*, 42, 1920, p. 390.

(4) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1948.

(*Laboratoire de Biologie animale P. C. B., Faculté des Sciences, Rennes.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de fragments et d'extrait de tissu pulmonaire sur des cultures d'épithélium cornéen.* Note (*) de M. **Raoul Michel May** et Mme **Gisèle Mignot**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

P. Ganter, R. M. May et R. Kourilsky (1956) [1] ont mis en évidence l'action pathogène du tissu pulmonaire sur de l'épithélium cornéen, provoquant la formation de proliférations et globes cornés à partir de ce dernier. Ces résultats ont été obtenus par la méthode des greffes. Notre but a été de transposer un certain nombre de leurs expériences dans le domaine des cultures de tissus. Il a été ainsi procédé à trois séries d'expériences : 1° cultures pures d'épithélium cornéen considérées comme témoins; 2° cultures mixtes avec fragments ou 3° avec extrait de tissu pulmonaire.

Le matériel d'expérience consiste en embryons de Poulet à 7 ou 8 jours d'incubation. L'épithélium cornéen est prélevé aseptiquement sous une loupe binoculaire, la scission avec le derme se faisant normalement au niveau de la membrane de Bowman. Les fragments de tissu pulmonaire proviennent d'embryons de même age, tandis que l'extrait est obtenu à partir de sujets ayant 12 jours d'incubation. Ce stade plus avancé correspond à la nécessité d'obtenir un extrait suffisamment concentré après dilution dans 1 ml de solution de Ringer, broyage et centrifugation à 4 000 t/mn pendant 10 mn.

Les cultures sont faites par la méthode habituelle des gouttes pendantes. Nous avons veillé seulement à ce que dans le deuxième type d'expérience il y ait contact étroit entre le fragment pulmonaire et l'épithélium cornéen. Les cultures sont ensuite placées dans une étuve à 37° pendant 48 h, puis fixées au formol neutre ou au sublimé acétique additionné d'acide osmique, et colorées respectivement par la méthode de Del Rio Hortega avec passage final dans une solution d'érythrosine, ou bien celle de Feulgen.

Ces techniques nous ont permis l'observation des faits suivants :

1° La zone d'invasion des cultures pures d'épithélium cornéen est constituée essentiellement de nappes pavimenteuses formées de cellules épithéliales à caractéristiques différentes de celles du fragment originel : leur surface cellulaire est en moyenne 20 fois plus grande alors que leur surface nucléaire est seulement augmentée de 1/3.

2° Au contact du tissu pulmonaire le fragment épithélial subit, par rapport au témoin, des modifications d'épaisseur et d'organisation.

3° Dans les cultures mixtes les phénomènes de dégénérescence sont accrus, ainsi que les anomalies mitotiques : il y a une augmentation des métaphases et surtout des anaphases anormales.

4° Une sorte d'antagonisme existe entre les deux tissus en contact, leur croissance simultanée est peu fréquente, et le plus souvent seul l'épi-

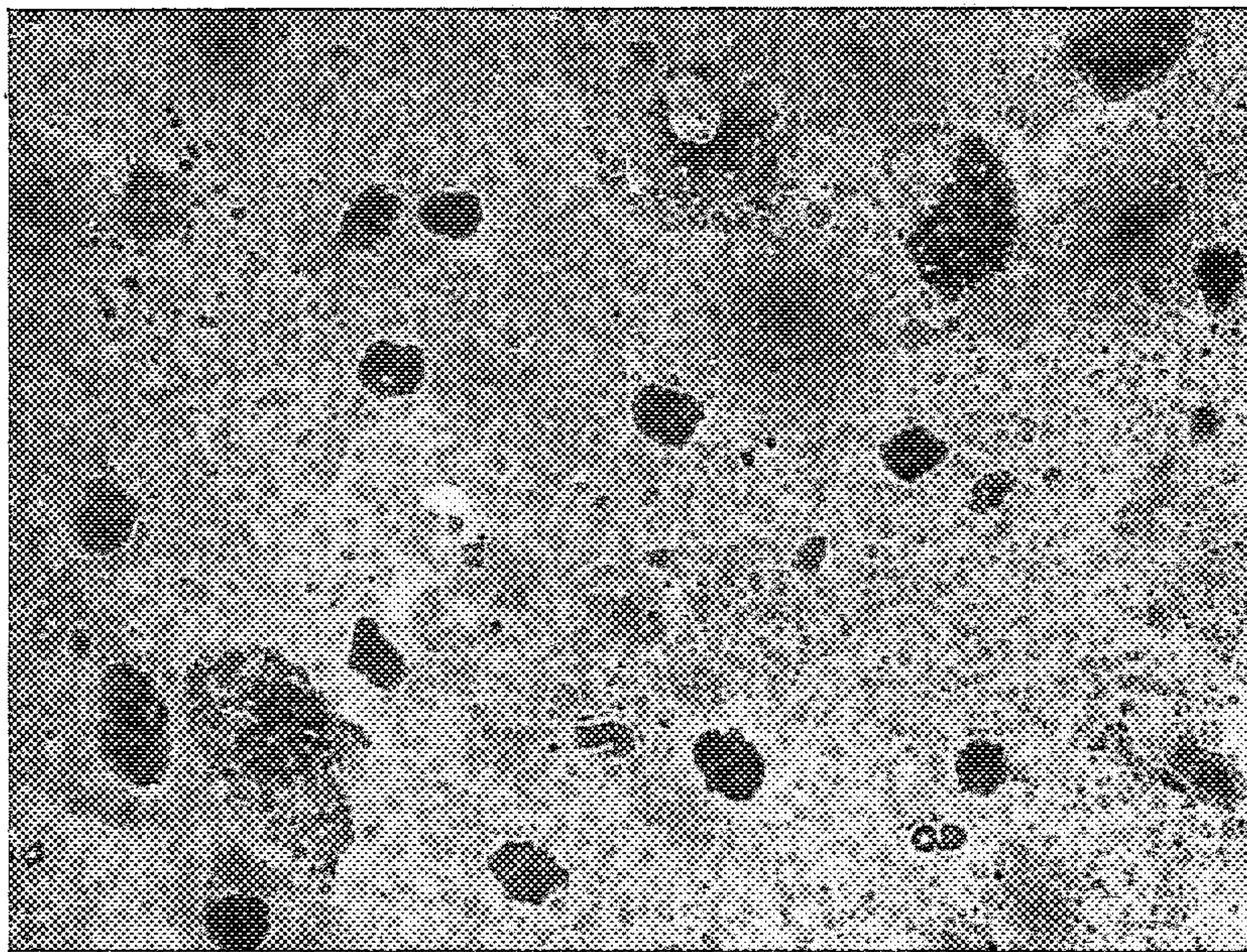


Fig. 1. — Cellules épithéliales de la zone de croissance après 48 h de culture. Les noyaux ont des aspects et dimensions très variables.

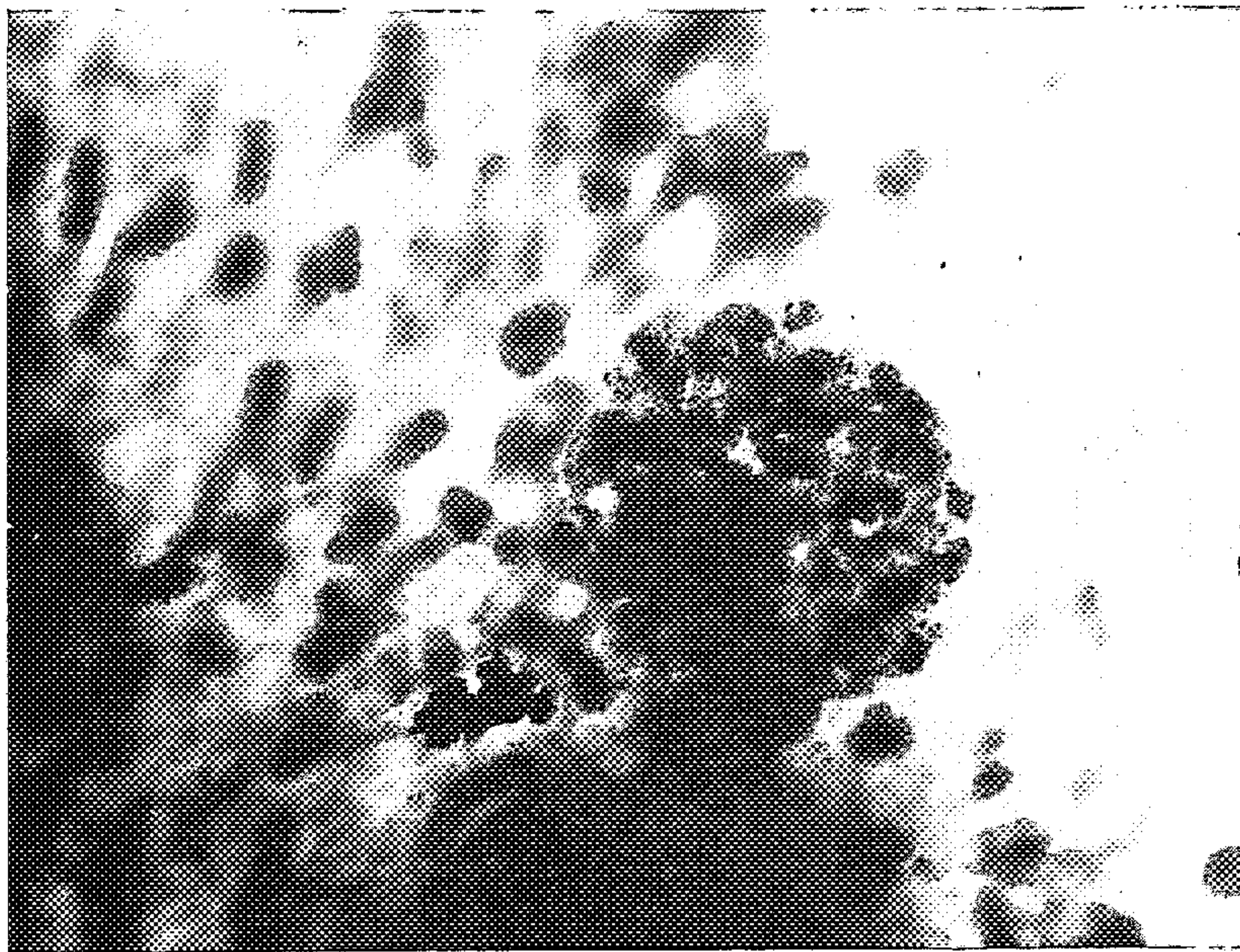


Fig. 2. — Détail d'un globe formé dans les zones de croissance communes aux deux tissus en culture (épithélium cornéen et fragment de poumon). Cultures de 48 h.

thélium cornéen se développe. En présence d'extrait la croissance épithéliale est assez rare.

5° En présence de fragments de poumon les cellules épithéliales en croissance sont de dimensions et d'aspects très variables. Leur organisation est anarchique et hétérogène (*fig.* 1).

6° Des groupements cellulaires ressemblant à des globes, plus nombreux dans les cultures à base d'extrait que dans celles contenant des fragments de poumon, prennent naissance à la surface de l'épithélium et migrent à travers le milieu nutritif (*fig.* 2). L'activité plus grande de l'extrait serait peut-être attribuable à sa forte concentration.

7° D'un point de vue qualitatif, toutes ces observations d'anomalies, dues au contact du matériel pulmonaire, sont indépendantes de la forme sous laquelle le poumon est utilisé : fragment ou extrait. Ceci semble indiquer la présence d'un constituant cellulaire, source des anomalies relevées dans l'organisation et le développement épithélial.

8° Les fragments de tissu pulmonaire utilisés comportent, au stade choisi, peu ou pas de conduits aériens, et, dans la plupart des cas, pas d'épithélium. La possibilité d'une action épithéliale exclusive semble donc devoir être rejetée et nous pouvons penser que le tissu conjonctif pulmonaire est la source de ce constituant.

Conclusion. — De l'épithélium cornéen d'embryon de Poulet de 7 à 8 jours, cultivé en présence de fragments ou d'extrait de poumon embryonnaire, présente des troubles dans son organisation et son développement. Ces anomalies semblent devoir être attribuées à un constituant cellulaire contenu en partie, sinon en totalité, dans le tissu conjonctif pulmonaire.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) P. Ganter, R. M. May et R. Kourilsky, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 21.

(*Laboratoire de Biologie animale, Pavillon Curie, Faculté des Sciences, Paris.*)

BIOLOGIE DES ABEILLES. — *Nouvelle technique pour le diagnostic des Myases apiaires : claustration des butineuses d'*Apis mellifica. Note de M. **Maurice Mathis**, présentée par M. Émile Roubaud.

La claustration dans un espace étroit, des butineuses capturées, suffit pour provoquer la sortie des larves du Diptère *Senotainia* qui les parasite.

En 1928 Angeloz-Nicoud (1) isole des muscles thoraciques d'une abeille adulte une larve de diptère dénommée par E. Séguy : *Myapis angellozi.* E. Roubaud l'avait trouvée en Vendée, mais s'était gardé de la spécifier faute d'imago. C. Toumanoff mentionne une découverte identique dans la région de Kief (2). En 1938, en Ukraine, A. K. Boyko (3) retrouve des larves, mais obtient l'adulte : *Senotainia tricuspis* Meig.; il estime à 50 % la destruction de ses colonies au moment de la floraison du thym-serpollet. En 1943, A. Paillot, S. Kirkor et A. Granger (4) pensent que ce diptère-parasite cause des dégâts importants dans la région de Carcassone, mais ne peuvent l'affirmer, faute d'imago. G. Simintzis et S. Fiasson (5), (6) faisant des recherches systématiques obtiennent l'adulte, mais s'opposant à A. K. Boyko concluent : « *Des infestations massives sont compatibles avec des colonies fortes ne présentant aucun signe morbide, la mise en évidence du parasite étant une trouvaille d'autopsie* ». M. Rousseau (7) s'oppose également à A. K. Boyko ne trouvant que 69 abeilles parasitées sur 39 865 disséquées, soit 0,17 %.

En 1942, je trouve en Tunisie, chez l'abeille, une larve de diptère, mais il me faut attendre 11 ans pour réussir — par hasard — l'obtention de l'adulte, déterminé par E. Séguy : *Senotainia tricuspis* Meig. J'ai libéré en cage Roubaud 482 abeilles sortant d'une ruche; 36 sont parasitées, soit un taux d'infestation de 7,4 %.

G. Simintzis et S. Fiasson pensent que le parasite est beaucoup plus répandu qu'on ne le soupçonnait autrefois. « *Il se cantonne actuellement dans trois foyers principaux : la Provence, avec un diverticule dans la basse vallée du Rhône, la façade atlantique et la Touraine.* » Ils concluent qu'en dépit de sa répartition, il peut être considéré « *comme bien toléré par l'abeille, sa mise en évidence n'étant qu'une trouvaille d'autopsie* ».

En modifiant leur procédé : décapitation de l'abeille au lieu de l'écrasement de l'abdomen, j'avais trouvé en Tunisie des taux d'infestation de 20 à 35 %. Le climat de la Tunisie étant comparable à celui de l'Ukraine me donnait peut-être les résultats mentionnés par A. K. Boyko.

Associant les techniques de von Frisch (9), de Julien Françon (10) et la mienne (11), je capture, le 19 septembre 1960, à Montfavet (Vaucluse) 524 abeilles-butineuses d'une colonie dont j'ignore le gîte; elles sont claus-

trées, toutes ensembles, dans un cylindre de verre (10 × 10 cm) obturé d'un côté par un bouchon de liège, de l'autre par un grillage métallique; elles sont capables de produire une élévation de température du cylindre de verre, perceptible à la main : plus de 35° C. Les abeilles, plus « *thermœciques* » que « *trophobiotiques* » fait découvert par E. Roubaud ([12]), doivent favoriser d'elles-mêmes le développement des larves-parasites du diptère.

Toujours claustrées, les abeilles sont apportées à Paris dans un récipient métallique. Là, elles sont alimentées, plusieurs fois par jour, avec un coton imbibé de miel et de sirop de sucre ([13]). Le 3 octobre, soit au 14ᵉ jour, et le 10 octobre, soit au 21ᵉ jour, je récolte 13 et 7 larves du diptère-parasite; de tailles différentes, elles sortent d'elles-mêmes — sans dissection — des abeilles en train de mourir; taux d'infestation 3,8 %.

Ce taux est impressionnant, si on le compare à celui de M. Rousseau : 0,17 % et si on le rapporte à la date tardive de capture des butineuses, 19 septembre (fin de saison pour le diptère-parasite).

La technique que je propose : capture des butineuses, claustration dans un petit volume pour favoriser la réaction thermœcique naturelle des abeilles, montre que si le parasitisme est plus répandu qu'autrefois, fait maintenant banal, il n'est cependant pas « *une trouvaille d'autopsie* ». Je suis d'accord avec A. K. Boyko, non seulement en Tunisie, mais en Provence.

Cette technique met en évidence un fait important : l'adaptation du parasite à son hôte qui s'alimente de ses tissus mais profite de ses échanges thermœciques. Lorsque l'abeille vole, elle augmente sa température interne; dans la ruche, elle profite de celle de toutes les autres y compris le couvain. Tant que le parasite est petit il ne provoque aucune réaction perceptible qui apparaît avec la section des muscles thoraciques. A ce moment l'abeille ne pouvant plus voler, tombe, au loin, sans rejoindre sa ruche. La pupaison, après consommation de tout ce qui reste dans les tissus de l'abeille, demeure invisible pour l'apiculteur.

Il est bien certain que le nom du Diptère-parasite, *Senotainia tricuspis*, appartient à Meigen qui a découvert et décrit l'imago; mais avait-il quelque idée de son cycle biologique ? *Myapis angellozi* doit tomber en synonymie. Cette appellation montrait cependant bien qu'on avait à faire à un diptère nouveau en tant que « *mouche sarcophage* ». Un parasite vivant étant toujours bien adapté à son hôte, il est fort probable que la répartition géographique de *Senotainia tricuspis*, considérée comme limitée à quelques départements doit couvrir l'aire considérable d'*Apis mellifica* elle-même et provoquer les dégâts considérables soulignés par l'auteur Russe.

([1]) E. ANGELLOZ-NICOUD, *Bull. Soc. Sc. Vétér. Lyon*, 32, 1929, p. 235-243.
([2]) C. TOUMANOFF, *Les Maladies des abeilles* (*Revue française d'Apiculture*, 1951).
([3]) A. K. BOYKO, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, Moscou, 24, 1939, p. 304-306.

(4) A. PAILLOT, S. KIRKOR et A. M. GRANGER, *l'Abeille*, Trévoux, 1944.
(5) G. SIMINTZIS, *Rev. franç. Apic.*, 2, n° 48, 1949, p. 13-16.
(6) G. SIMINTZIS et S. FIASSON, *Rev. Méd. Vétér.*, 102, 1951, p. 351-361.
(7) M. ROUSSEAU, *Apiculteur*, 97, 1953, p. 149-151.
(8) M. MATHIS, *Arch. Inst. Pasteur de Tunis*, 34, mars 1957, p. 107-113.
(9) KARL VON FRISCH, *Aus dem Leben der Dienen*, Springer-Verlag, Berlin, 1953.
(10) J. FRANJON, *l'Esprit des abeilles*, Gallimard, 1938.
(11) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1820.
(12) *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 153.
(13) M. MATHIS, *Vie et Mœurs des abeilles*, Payot, 1951.

(*Institut Pasteur.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude du glycopeptide obtenu par action de la présure (« rennin ») sur la caséine κ du lait de vache.* Note de MM. **Pierre Jollès** et **Charles Alais**, transmise par M. Georges Champetier.

Le glycopeptide obtenu par action de la présure (« rennin ») sur la caséine κ du lait de vache a été analysé; il contient presque tous les glucides de la caséine κ initiale. L'ensemble des parties peptidique et glucidique représente environ 100 % alors qu'une importante partie « indosée » subsistait dans le cas de ces mêmes glycopeptides provenant de la caséine entière et de la caséine α. L'acide N-acétylneuraminique occupe une position terminale.

Des travaux antérieurs ont montré que la substance obtenue après action de la présure (« rennin ») sur la caséine du lait de vache et soluble dans l'acide trichloracétique à 12 % est un glycopeptide appelé « NPN-12 % » ([1]), ([2]). Les parties peptidique ([3]), ([4]) et glucidique ([5]) des « NPN-12 % » de la caséine entière et de la caséine α ([6]) ont fait l'objet d'études détaillées. Or Waugh ([8]) a montré que la caséine α n'est pas homogène et il a isolé un composé appelé caséine κ qui représenterait le véritable substrat au cours de la réaction primaire de la présure sur la caséine. En effet, cette caséine κ donne naissance après action de la présure au glycopeptide avec un rendement particulièrement élevé. Il nous a donc paru intéressant d'analyser le « NPN-12 % » de la caséine κ et de le comparer aux « NPN-12 % » des caséines entière et α.

La caséine κ a été préparée suivant le procédé de Mc Kenzie et Wake ([9]) (N % = 13,2) et le « NPN-12 % » de caséine κ suivant celui de Alais et Jollès ([5]) (N % = 10,1).

La partie peptidique du « NPN-12 % » de caséine κ a été analysée suivant la méthode de Moore, Spackman et Stein ([10]) : elle est en tous points identique aux parties peptidiques des « NPN-12 % » de caséine entière et de caséine α ([3]). Ce fait montre que le « NPN-12 % » détaché dans le cas des caséines entière et α provient, en réalité, de la caséine κ. La composition en acides aminés (en pour-cent de la partie peptidique) est : Asp (9,3), Thr (15,2), Ser (8,7), Glu (19,8), Pro (12,5), Gly (0,9), Ala (7,0), Val (7,3), Ileu (9,1), Leu (2,8), Lys (5,35). Ces valeurs sont en excellent accord avec celles données en même temps par Nitschmann et Beeby ([11]). La partie peptidique représente ici 72 % du « NPN-12 % », alors qu'elle n'est que de 65 % dans le cas du « NPN-12 % » de caséine entière. Le poids moléculaire du « NPN-12 % » de caséine κ calculé d'après ces données est de l'ordre de 8 200.

La partie non peptidique contient (en pour-cent du poids sec du « NPN-12 % ») du phosphore (0,37), de la glucosamine (6,5), du galactose (7,4) et de l'acide N-acétylneuraminique (NANA) (14,3) dosés respectivement par les méthodes de Bamann et coll. ([12]), Rondle et Morgan ([13]), Schultze et coll. ([14]) et Warren ([15]). Elle représente 29,1 % du « NPN-12 % ».

Dans le cas du « NPN-12 % » de caséine κ, l'ensemble des parties peptidique et glucidique représente pour la première fois 100 %. Cette valeur n'était en effet que de 87 % dans le cas du « NPN-12 % » de caséine entière et de 75 % dans celui de caséine α où restait à préciser la nature d'une importante partie « indosée ».

D'autre part, 75 % des glucides totaux de la caséine κ initiale se retrouvent dans le « NPN-12 % » de caséine κ alors que seulement 33 % des sucres initiaux peuvent être décelés dans le « NPN-12 % » de caséine entière. Il semble que presque tous, sinon tous les glucides de la caséine κ initiale, sont fixés sur la partie de la molécule détachée par action de la présure : des vérifications sont en cours à ce sujet.

L'enchaînement C-terminal du « NPN-12 % » de caséine κ contient les mêmes acides aminés : Ser, Thr, Ala, Val (respectivement 0,4, 0,5, 1, 1 résidu par molécule après 1 h d'action de la carboxypeptidase) que les séquences correspondantes des « NPN-12 % » des caséines entière et α [3], [4]. La présence en quantités égales de Val et de Ala suggère éventuellement la présence de deux chaînes peptidiques.

Pour ce « NPN-12 % » de caséine κ il a été possible de caractériser sur papier deux dérivés jaunes après action du réactif de Sanger [16] et chromatographie dans le solvant phénol : alcool isoamylique : eau (1 : 1 : 1, v/v) [17]. Au cours d'une première série d'essais, il n'a pas été possible d'identifier ces dérivés à des DNP-acides aminés connus; il s'agit peut-être de produits provenant d'une osamine.

Enfin la libération de 66 % de la totalité de l'acide N-acétylneuraminique contenu dans le « NPN-12 % » de caséine κ grâce à l'action de la neuraminidase [18] de *Vibrio choleræ* (RDE) [19] (3 000 unités d'enzyme pour 1 mg de « NPN-12 % »; 2 h; pH 6; 37°) suggère que cet acide occupe une position terminale.

Le tableau I résume quelques-uns des résultats contenus dans cette Note.

TALBEAU I.

Comparaisons entre les « NPN-12 % » *de caséine entière, α et κ de vache.*

« NPN » de caséine :	Entière.	α.	κ.
% du poids sec :			
partie peptidique......	65	60	72
partie glucidique......	22	15	29
TOTAL..........	87	75	101
Glucides totaux en % des glucides de la caséine ..	33	–	75
Acides aminés :			
N-terminaux..........	–	–	?
C-terminaux..........	Ser, Thr, Ala, Val	Ser, Thr, Ala, Val	Ser, Thr, Ala, Val
NANA libéré en 2 h par la neuraminidase en % du NANA total..........	80	–	66

(1) C. ALAIS, G. MOCQUOT, H. NITSCHMANN et P. ZAHLER, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 1955.
(2) H. NITSCHMANN, H. WISSMANN et R. HENZI, *Chimia*, 11, 1957, p. 76.
(3) P. JOLLÈS et C. ALAIS, *Biochim. Biophys. Acta*, 34, 1959, p. 565.
(4) P. JOLLÈS, C. ALAIS et J. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta* (soumis pour publication).
(5) C. ALAIS et P. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta* (soumis pour publication).
(6) Caséine α obtenue à partir de la caséine entière par la méthode à l'urée (7); il s'agit d'un complexe contenant aussi la caséine κ.
(7) N. J. HIPP, M. L. GROVES, J. H. CUSTER et T. L. MC MEEKIN, *J. Dairy Sc.*, 35, 1952, p. 272.
(8) D. F. WAUGH et P. H. VON HIPPEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4576.
(9) H. A. MC KENZIE et R. G. WAKE, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).
(10) S. MOORE, D. H. SPACKMAN et W. H. STEIN, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1185.
(11) H. NITSCHMANN et R. BEEBY, *Chimia*, 14, 1960, p. 318.
(12) E. BAMANN, E. NOVOTNY et L. ROHR, *Chem. Ber.*, 81, 1948, p. 438.
(13) C. J. RONDLE et W. T. J. MORGAN, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 586.
(14) H. E. SCHULTZE, R. SCHMIEDTBERGER et R. HAUPT, *Biochem. Z.*, 329, 1958, p. 490.
(15) L. WARREN, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1971.
(16) F. SANGER, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 507.
(17) G. BISERTE et R. OSTEUX, *Bull. Soc. chim. biol.*, 33, 1951, p. 50.
(18) Don du Docteur Ada, Melbourne.
(19) A. GOTTSCHALK, *Nature*, 186, 1960, p. 949.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Paris et Station Centrale de Microbiologie et Recherches laitières, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action mutagène de quelques composés puriques et pyrimidiques.* Note (*) de M. **Francesco Feo**, Mlles **Christiane Quirin**, **Monique Jacob** et M. **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

L'addition d'adénosine, désoxyadénosine, thymidine ou AMP ([1]), dAMP, TMP, à un milieu contenant des sphéroplastes d'une souche auxotrophe de *E. coli* produit des réversions stables. Ceci serait en accord avec l'hypothèse qu'une perturbation dans la répartition des précurseurs des acides nucléiques est susceptible de provoquer des mutations.

A la suite de recherches antérieures ([2]), ([3]), nous avons émis l'hypothèse que l'accumulation des nucléosides et désoxynucléosides triphosphates dans des rapports anormaux sous l'effet des rayons X ou ultraviolets peut être à l'origine des mutations. Le but de ce travail est d'apporter une démonstration en faveur de cette hypothèse.

Nos essais ont porté sur une souche auxotrophe de *E. coli* PA 417 déficiente en thiamine, proline, arginine et histidine fournie par G. Cohen.

Les microorganismes conservés sur gélose sont cultivés dans des boîtes de Roux contenant 100 ml de « Hearth Infusion Broth » (Difco) jusqu'au début de la phase de croissance exponentielle (4.10^4 bactéries/ml). Cette suspension est utilisée pour la production de sphéroplastes selon la technique de J. Lederberg ([4]). Au milieu contenant les sphéroplastes, on ajoute la substance à éprouver : base, nucléoside ou nucléotide, à la concentration de 0,72 μmoles/ml et l'on incube 1 h à 37° puis 12 h à 0°. Parallèlement, à titre de contrôle des réversions spontanées, des sphéroplastes provenant de la même suspension de bactéries sont cultivés en l'absence de composés testés. Dans les deux cas, les sphéroplastes, recueillis par centrifugation, sont lavés et ensemencés dans 24 boîtes de Pétri selon la technique de la double couche de A. Gratia ([5]) pour chaque substance à éprouver. On emploie le milieu synthétique de A. D. Hershey et M. Chase ([6]), gélosé et enrichi en phosphates (8.10^{-2} moles/l) et en trois composés parmi les quatre que la souche est incapable de synthétiser. Nous avons employé 2 μmoles/ml de chaque composé dans la couche inférieure et 3 μmoles/ml dans la couche supérieure. En privant le milieu suivant les cas en thiamine, arginine, proline ou histidine, la réversion, soit spontanée, soit consécutive à la présence de composés puriques et pyrimidiques, est mise en évidence. Le nombre de colonies est déterminé au bout de 18 à 24 h. On ne tient compte que des expériences sans réversion spontanée dans les cultures témoins provenant des sphéroplastes qui n'ont pas été au contact des purines ou des pyrimidines.

Les résultats de nos essais sont résumés dans le tableau I.

Il en ressort que les bases puriques ou pyrimidiques n'ont aucun pouvoir mutagène pour le type de réversion étudié. Les ribonucléosides et ribonu-

cléotides ainsi que les désoxynucléosides et désoxynucléotides provoquent la réversion vers la capacité de synthèse d'une ou plusieurs des substances indispensables à la souche. Les désoxynucléotides (TMP ou dAMP) sont les plus efficaces. Les nucléosides et nucléotides correspondants (adénosine et AMP, désoxyadénosine et dAMP, thymidine et TMP) donnent des résultats analogues dans 7 cas sur 12. Dans 3 de ces cas, le nucléoside possède une action alors que le nucléotide correspondant n'en a pas : il s'agit de l'adénosine pour la réversion vers les caractères proline (+) et histidine (+), et de la désoxyadénosine pour la réversion vers le caractère histidine (+). La désoxyadénosine est légèrement moins active que le dAMP pour la réversion vers le caractère thiamine (+) et la thymidine moins que le TMP dans la réversion vers le caractère proline (+). Les dérivés de l'adénine sont moins efficaces que ceux de la thymine sur la reprise de la synthèse de la proline et de l'histidine. Les caractères thiamine (—) et arginine (—) sont plus labiles que les caractères proline (—) et histidine (—), tant en ce qui concerne les réversions spontanées que celles induites par les dérivés puriques et pyrimidiques.

TABLEAU I.

		Réversion vers							
		Thiamine (+).				Arginine (+).			
Composé utilisé.	Nbre exp.	A.	B.	C.	D.	A.	B.	C.	D.
Adénine	5	0	–	0	0	3	3-7	5	3
Adénosine	5	2	44-49	46	18	5	17-40	26	26
AMP	5	3	7-38	22	13	5	6-37	14	14
Désoxyadénosine	7	3	12-37	21	9	4	6-31	18	10
dAMP	8	5	57-93	78	49	6	9-74	35	25
Thymine	5	0	–	0	0	1	–	4	1
Thymidine	6	5	25-61	42	35	6	2-71	37	37
TMP	5	4	19-75	49	39	5	15-63	39	39

		Réversion vers							
		Proline (+).				Histidine (+).			
Composé utilisé.	Nbre exp.	A.	B.	C.	D.	A.	B.	C.	D.
Adénine	5	0	–	0	0	1	–	7	1
Adénosine	5	3	3-20	14	8	3	5-38	18	11
AMP	5	0	–	0	0	0	–	0	0
Désoxyadénosine	7	3	1-38	14	6	6	5-62	20	17
dAMP	8	6	4-46	28	22	0	–	0	0
Thymine	5	3	2-4	3	2	3	2-6	2	3
Thymidine	6	4	13-32	22	15	3	13-75	45	32
TMP	5	3	31-68	51	31	4	1-54	33	26

A, nombre d'expériences positives; B, valeurs limites des expériences positives en pour-cent du nombre de colonies en milieu complet; C, moyenne des expériences positives seules en pour-cent du nombre de colonies en milieu complet; D, moyenne des expériences positives et négatives en pour-cent du nombre de colonies en milieu complet; Nbre exp., nombre d'expériences.

Les bactéries mutées en présence de composés puriques et pyrimidiques sont réensemencées successivement en boîte de Pétri sur le milieu synthétique solide déjà indiqué, privé du composé qui a cessé d'être indispensable.

TABLEAU II.

Taux de reproductibilité des mutations induites par des dérivés puriques ou pyrimidiques.

(Résultats exprimés en pour-cent des colonies en milieu complet.)

Composé utilisé.	Repiquage n°	Souche réversée vers Thiamine (+).	Arginine (+).	Proline (+).	Histidine (+).
TMP	1	100	4,4	87	100
	2	78	69	81	(*)
	3	100	77	75	100
dAMP	1	(*)	(*)	(*)	-
	2	74	87	88	-
	3	100	100	93	-
	4	60	78	32	-
AMP	1	(*)	(*)	-	-
	2	68	(*)	-	-
	3	53	32	-	-
	4	43	30	-	-

(*) Expériences positives sans comptage des colonies.

Le tableau II qui concerne les mutations produites en présence de TMP, AMP et dAMP vérifiées jusqu'à présent, montre que les réversions obtenues restent dans une très large mesure stables.

Il convient évidemment de vérifier si la reproductibilité incomplète n'est pas due dans certains cas à l'apparition de mutations simultanées pour lesquelles un nouveau composé manquant n'a pas été fourni.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) AMP, 5'-adénosine monophosphate; dAMP, 5'-désoxyadénosine monophosphate; TMP, 5'-thymidine monophosphate.

(2) P. MANDEL et P. CHAMBON, *Nature*, 184, 1959, p. 1501.

(3) P. MANDEL, *Biochem. Pharmacol.*, 4, 1960, p. 195.

(4) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 42, 1956, p. 574.

(5) *C. R. Soc. Biol.*, 123, 1936, p. 322.

(6) *J. Gén. Physiol.*, 36, 1952, p. 39.

(*Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine de Strasbourg, et Istituto di Patologia Generale, Università di Torino, Italie.*)

SÉROLOGIE. — *Étude électrophorétique du sérum humain dans la filariose à* Wuchereria bancrofti. Note (*) de M. **Robert Deschiens** et M[lle] **Jacqueline Bénex**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

L'étude électrophorétique des protéines du sérum, de sujets atteints de filariose à *Wuchereria bancrofti*, fait apparaître un type de protéinogramme moins net que dans les autres parasitoses étudiées jusqu'à ce jour (Distomatose-Bilharzioses). Cependant, dans les filarioses en évolution, on note une réduction modérée des Albumines et une augmentation sensible des γ-globulines avec une légère augmentation du taux des α-2-globulines. Chez les sujets dont la maladie est ancienne et peu évolutive, ces modifications sont peu sensibles, cependant le taux des γ-globulines peut demeurer légèrement supérieur à la normale parallèlement à la réponse de la réaction de fixation du complément.

L'analyse électrophorétique de neuf sérums sanguins humains, provenant de malades atteints de filariose à Wuchereria bancrofti, *révèle des modifications, nuancées, du protéinogramme surtout évidentes chez les sujets dont la maladie est évolutive, qui rendent possible une discrimination avec le sérum normal et avec les sérums de malades distomiens et bilharziens.*

Nous avons établi (1), (2) que l'étude électrophorétique des protéinogrammes de malades atteints d'infestations par *Fasciola hepatica* et par *Schistosoma hæmatobium* et *S. mansoni* permettait de distinguer ces différents sérums entre eux en fonction de la nature de l'infestation.

Dans cette Communication, nous confrontons les protéinogrammes de neuf sérums de malades atteints de filariose et le protéinogramme type du sérum normal (appareil de Jouan, solution tampon de Michaëlis, séparation électrophorétique sous une différence de potentiel de 160 V pendant 15 h, force ionique du tampon : 0,05 A, coloration au bleu de bromothymol).

Dans le cas où des microfilaires ont été trouvées dans le sang des malades ou chez les sujets dont la maladie est en évolution, on note une réduction sensible du taux des albumines et une augmentation modérée des γ-globulines; d'autre part, le taux des α_1-globulines est réduit et celui des α_2-globulines est, le plus souvent, légèrement augmenté. Chez les sujets dont la maladie est ancienne et peu évolutive, les postes des albumines des γ-globulines et des α_2-globulines ne sont que peu modifiés par rapport à la normale. Il ne semble pas que l'hyperéosinophilie constatée chez certains malades ait une incidence sur les modifications rapportées.

La réaction de fixation du complément à l'antigène filarien de l'Institut Pasteur permet une appréciation du caractère évolutif ou non évolutif de la maladie. Il existe un parallélisme entre l'intensité de la réaction de fixation du complément et le taux des γ-globulines, ce qui est, d'ailleurs, de règle dans les états inflammatoires infectieux subaigus ou chroniques. Nous donnons, ci-après, un tableau représentatif des constatations analysées.

Nombres exprimant les pourcentages d'albumines, d'α_1 et α_2-globulines, de β-globulines et de γ-globulines dans les filarioses à W. bancrofti.

	Albumine.	α_1-globulines.	α_2-globulines.	β-globulines.	γ-globulines.	Éosinophilie (%).
Sérum filarien.....	48	2,2	11,8	13	22,8	12,5
» distomien...	59	2	11	10	18	30
» bilharzien...	42	6	18,5	12,5	26	20
» normal	58,5	5	7,5	13	16	1

Il ressort des documents présentés que, si le caractère des protéinogrammes, dans la filariose, permet, dans une certaine mesure, une discrimination avec les protéinogrammes du sérum normal et des sérums de Distomiens et de Bilharziens, les modifications constatées sont pourtant moins nettes que celles qui peuvent être notées chez les sujets distomiens et bilharziens, par rapport au sujet normal.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) R. Deschiens et J. Bénex, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1380.

(2) R. Deschiens et J. Bénex, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2103.

(Institut Pasteur, Service de Parasitologie.)

PHYSIOLOGIE. — *Etude de la lipémie du Lapin et des facteurs qui la conditionnent. Influence de l'adrénaline.* Note (*) de MM. **Théophile Cahn** et **Jacques Houget**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration de faibles quantités d'adrénaline (50 µg/kg) en solution aqueuse par voie sous-cutanée ralentit chez le Lapin la prise de nourriture, modifie l'évolution habituelle de la lipémie après ingestion alimentaire et provoque, au bout de 24 h, une augmentation très importante des glycérides, des phosphatides et du cholestérol libre du plasma; les stérides ne sont pas modifiés.

L'un d'entre nous ([1]), résumant en 1956 ce qu'on sait de l'influence de l'adrénaline sur la lipémie, montrait à quel point les renseignements qu'on trouve sont contradictoires : pour certains, il y a chute d'un ou de plusieurs constituants lipidiques du sang, pour d'autres, il n'y a pas de variations notables, et enfin un dernier groupe signale, au contraire, des augmentations. Depuis, peu de travaux ont été consacrés à ce sujet : Kaplan et ses collaborateurs ([2]) montrent chez le Chien que d'assez fortes doses d'adrénaline dans l'huile (1 mg/kg) ne produisent dans les premières heures que de faibles modifications, mais qu'au bout de 24 h il y a des augmentations importantes de tous les constituants, particulièrement accusées pour les triglycérides. L'intérêt s'est surtout centré ces dernières années sur les modifications des acides gras non estérifiés du sérum, après administration d'adrénaline; là, les résultats sont beaucoup plus cohérents : pour de petites doses d'hormone (20 µg/kg) après une chute très précoce, on assiste à une nette augmentation, puis au retour à la normale en moins de 20 mn; pour des doses plus fortes, l'augmentation est plus importante et plus durable [Shafrir et coll. ([3])].

Les incertitudes qui règnent encore sur l'action exercée par l'adrénaline sur les constituants lipidiques du plasma nous ont incités à reprendre le problème à notre tour avec nos microméthodes ([4]) permettant le dosage direct des divers constituants, avantage que n'avaient pas nos prédécesseurs qui calculaient ceux-ci par des procédés souvent critiquables. Nous avons été d'autant plus poussés à le faire que nous savons d'une part ([5]) qu'au cours de la résorption intestinale des aliments, il se produit chez le Lapin une transformation des glucides en lipides, entraînant dans le sang une augmentation du taux des glycérides et des phospholipides et que, d'autre part ([6]), nous avons montré que même de faibles doses d'adrénaline ralentissaient le rythme habituel d'absorption de nourriture du Lapin. Nous avons donc étudié chez des animaux mâles et femelles de poids voisin de 4 kg normalement alimentés les modifications des constituants lipidiques du plasma après administration sous-cutanée de 50 µg/kg d'adrénaline en solution aqueuse.

Une première prise de sang, faite avant l'injection d'adrénaline et avant de donner la nourriture, fixe les valeurs de départ qui permettront de calculer le pourcentage atteint par les divers constituants 1, 7 et 24 h plus tard.

Nous avons réuni dans le tableau I les valeurs moyennes de ces pourcentages et indiqué entre parenthèses les écarts-types; nous y avons joint les valeurs témoins que nous avons obtenues dans un grand nombre d'expériences d'alimentation, et fait figurer aussi le pourcentage de la ration absorbé à chaque période expérimentale.

TABLEAU I.

Valeurs moyennes des divers constituants lipidiques du plasma en pourcentages des taux de départ et écart-type entre parenthèses.

		Acides gras totaux.	Glycérides.	Phospholipides.	Stérides.	Cholestérol libre.	Pourcentage de la ration absorbé.
1 h	Témoin......	92 (5)	94 (12)	88 (10)	98 (2)	95 (1)	13
	Adrénaline....	116 (26)	123 (21)	109 (31)	120 (41)	113 (43)	14
7 h	Témoin......	136 (21)	175 (41)	106 (21)	89 (8)	100 (9)	77
	Adrénaline....	104 (37)	97 (46)	107 (31)	102 (27)	105 (26)	42
24 h	Témoin.. ..	107 (16)	120 (33)	106 (13)	96 (11)	101 (9)	100
	Adrénaline....	191 (19)	312 (63)	162 (26)	92 (29)	165 (42)	96

On voit qu'au bout de 1 h tous les animaux ont absorbé le même pourcentage de la ration mais, tandis que chez les témoins il y a une baisse légère de tous les constituants, on note au contraire chez ceux ayant reçu l'adrénaline de légères augmentations mais avec des écarts possibles très importants. L'aspect change radicalement au bout de 7 h : les animaux témoins ont absorbé deux fois plus de nourriture que ceux ayant reçu l'adrénaline et leurs glycérides plasmatiques ont presque doublé; rien de tel chez les animaux auxquels on a injecté l'adrénaline où les glycérides sont au contraire en baisse légère. C'est là la différence essentielle qui sépare les deux groupes d'animaux, car pour les autres constituants les valeurs sont assez voisines, avec cependant un écart-type plus important dans le groupe ayant reçu l'adrénaline. Cette absence d'augmentation des glycérides après administration d'adrénaline est bien due à l'action propre de l'hormone et non au pourcentage plus faible de la ration absorbé puisque nous avons imposé à des animaux témoins le même rythme alimentaire et constaté néanmoins l'augmentation des glycérides.

Au bout de 24 h, les deux groupes d'animaux ont absorbé pratiquement toute leur ration, les animaux témoins montrent des taux de glycérides un peu supérieurs à ce qu'ils étaient au début de l'expérience — et nous verrons plus loin l'explication qu'on peut donner de ce fait — mais rien de significatif pour les autres constituants. Au contraire, les modifications

sont profondes chez ceux qui ont reçu l'adrénaline : les acides gras totaux sont presque doublés, les glycérides triplés, les phospholipides et le cholestérol libre une fois et demie ce qu'ils étaient; seul le taux des stérides n'est pratiquement pas changé.

Ainsi nous voyons que l'augmentation habituelle des glycérides 7 h après le début du repas ne se produit plus si les animaux ont reçu de l'adrénaline, et les résultats obtenus après 24 h confirment chez le Lapin les faits rapportés par Kaplan et coll. à ceci près que, dans cette espèce, des doses beaucoup plus faibles d'adrénaline produisent des augmentations des glycérides beaucoup plus intenses que chez le Chien.

L'action de l'adrénaline se montre donc assez complexe : elle produit une hypertension, mais très fugace; elle intensifie les échanges, mais pendant un temps très court; elle produit de fortes hyperglycémies, mais qui disparaissent en quelques heures; elle fait varier rapidement les acides gras non estérifiés du sang, mais pendant fort peu de temps et toutes ces actions ont disparu au plus en 4 à 5 h. Pourtant au bout de 24 h on voit remonter considérablement la teneur en glycogène du foie ([7]) et nous trouvons ici au même moment un transport considérablement accru des glycérides, des phospholipides et du cholestérol libre. Ceci fait penser qu'il s'agit dans ces derniers effets d'une action secondaire due à la mise en route d'un autre mécanisme humoral ou nerveux. C'est probablement à cette action secondaire qu'il faut attribuer le fait signalé plus haut de la légère augmentation des glycérides chez les animaux témoins au bout de 24 h, car les manipulations au cours des prises de sang doivent entraîner des décharges d'adrénaline.

(*) Séance du 14 novembre 960.

([1]) Th. Cahn, *La régulation des processus métaboliques*, Presses Universitaires, Paris, 1956.
([2]) A. Kaplan, S. Jacques et M. Gant, *Amer. J. Physiol.*, 191, 1957, p. 8.
([3]) E. Shafrir, K. E. Sussman et D. Steinberg, *Feder. Proc.*, 18, 1959, p. 321.
([4]) J. Houget et G. Boutou, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1663.
([5]) Th. Cahn et J. Houget, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 407; 250, 1960, p. 200.
([6]) Th. Cahn et J. Houget, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2556.
([7]) M. Sahyun et J. M. Luck, *J. Biol. Chem.*, 85, 1929, p. 1.

(*Institut de Biologie physicochimique,
Laboratoire de Physiologie*, 13, *rue Pierre-Curie, Paris.*)

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Commission nommée à cet effet présente une liste de Savants qui pourraient être élus à la place d'Associé étranger vacante par la mort de M. *Wander Johannes de Haas*.

L'Académie des sciences, en sa séance du 14 novembre 1960, a adopté le vœu suivant relatif à l'organisation des études médicales. Ce vœu sera transmis à M. le Directeur général de l'Enseignement supérieur, qui sera prié de recevoir à ce sujet une délégation composée de MM. **Paul Montel**, **François de Gaudart d'Allaines**, **Lucien Plantefol**, **Roger Gautheret** et **Georges Champetier** :

« L'Académie des sciences

« exprime le regret de constater qu'au moment où s'étend chaque jour le rôle de la Science dans la médecine, l'Arrêté du 2 août 1960 diminue considérablement l'importance des sciences fondamentales au début de la formation du Médecin. Elle croit impossible que, dans les conditions prévues, des étudiants, bacheliers en philosophie, puissent acquérir le minimum de savoir scientifique qui leur est absolument nécessaire. Elle croit impossible que ces enseignements hâtifs assurent la formation de l'esprit critique du Médecin.

« L'Académie des sciences

« estime d'autre part, devoir attirer l'attention du Gouvernement sur le danger que constitue pour un étudiant sérieux, la tâche énorme imposée durant une première année où un nombre d'heures en fait irréalisable de cours et de travaux pratiques et des examens qui décident de son avenir ne laissent pas le temps indispensable à l'étude et à la réflexion nécessaire.

« C'est pourquoi, l'Académie formule le vœu que d'importants aménagements soient apportés à l'Arrêté du 2 août 1960. »

La séance est levée à 16 h 50 m.

R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 DÉCEMBRE 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

M. le **Président** signale à l'Académie que la séance annuelle des Prix aura lieu le samedi 10 décembre, au Louvre. En conséquence, il n'y aura pas de séance le lundi 12 décembre. La prochaine séance ordinaire aura donc lieu le 19 décembre. Elle sera la dernière de l'année, l'Académie ayant décidé de ne plus se réunir entre la fête de Noël et le 1er jour de l'an.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Paris, le 30 novembre, de M. **Louis Bazy**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants en signe de deuil et annonce qu'une Notice nécrologique sera lue par M. **François de Gaudart d'Allaines**.

NOTICES NÉCROLOGIQUES

Notice nécrologique sur Jules Baillaud,
Membre de la section d'Astronomie,
par M. **Charles Maurain**.

Jules Baillaud est né le 14 janvier 1876. Fils d'un éminent astronome, c'est vers l'Astronomie qu'il se dirigea. Après un court séjour à l'Observatoire de Lyon, il fut nommé à l'Observatoire de Paris, où il devint astronome titulaire en 1925, et qu'il n'a plus quitté.

Au cours de sa longue carrière, il a pris part à presque tous les travaux d'observation auxquels les astronomes se consacrent avec dévouement, travaux parfois arides et fastidieux, mais qui forment la base des connaissances. Il y a d'ailleurs trouvé l'occasion de recherches personnelles sur lesquelles je reviendrai. Mais je citerai tout de suite l'œuvre maîtresse de sa vie, qui est l'établissement de la Carte du Ciel.

Cette grande entreprise, conçue à Paris en 1896, à la suite des travaux de Paul et Prosper Henry, comportait la réalisation d'un Catalogue photo-

graphique, qui doit donner la position et la grandeur des étoiles photographiées sur des clichés à courte pose, et d'une Carte générale du Ciel, d'après la reproduction par héliogravure de clichés à longue pose. L'exécution de ce programme avait été répartie entre une vingtaine d'observatoires, dont quatre français : Paris, Bordeaux, Toulouse et Alger. Chacun de ces observatoires avait organisé un Service de la Carte du Ciel. Jules Baillaud fut affecté à ce Service dès son arrivée à l'Observatoire de Paris, et s'y donna avec ardeur.

On a pu dire que l'Astronomie photographique est née de l'entreprise de la Carte du Ciel. Des problèmes de toutes sortes s'étaient posés à ce sujet, et beaucoup n'étaient pas parfaitement résolus. A l'époque où Baillaud arrivait à Paris, le Catalogue était assez avancé, mais la Carte était très en retard et pouvait être améliorée. Baillaud étudia systématiquement la Photométrie photographique, construisit des appareils spéciaux et des lampes étalons, entreprit des recherches de Photométrie, de Sensitométrie, de Spectrophotométrie; les problèmes relatifs à la position des étoiles, déduite de mesures sur les clichés, l'ont beaucoup occupé. Il joua aussi un rôle d'un autre genre, en resserrant les relations entre les observatoires participants et stimulant l'activité de certains d'entre eux. Il eut la satisfaction de voir ses efforts et leurs résultats reconnus par sa nomination comme Président de la Commission Internationale de la Carte du Ciel.

Tout en donnant la plus grande partie de son temps à cette œuvre, Baillaud menait à bien d'autres recherches, instituant une méthode rapide de réduction des observations photographiques de petites planètes, découvrant une petite planète nouvelle et trois étoiles variables à très courtes périodes, participant à l'observation de deux éclipses de Soleil, effectuant de nombreuses missions à l'Observatoire du Pic du Midi en vue de recherches de Spectrophotométrie stellaire, et collaborant aux travaux spectroscopiques d'Arnaud de Gramont.

Il prit aussi part aux premières déterminations des différences de longitudes par la radio, et était en 1914 en Russie pour la détermination de la différence des longitudes Paris-Pulkowo, quand éclata la guerre.

Durant cette guerre, Baillaud, mobilisé dès le début, fut pendant deux ans chef d'une section de repérage de l'artillerie par le son, et pendant deux ans chef d'une section topographique. De retour à l'Observatoire, il eut à remettre sur pied les travaux suspendus, et, grâce à des aides dévouées, *termina* la prise des clichés.

Il me reste à parler d'une autre forme d'activité qui a tenu beaucoup de place dans la vie de Baillaud. En 1937, la Direction de l'Observatoire du Pic du Midi lui fut offerte. Lors de son séjour à l'Observatoire de Lyon, il avait été chargé des Services de Météorologie et d'Électricité atmosphérique, et s'était intéressé à ces sujets; il avait fait plusieurs séjours au Pic du Midi pour ses recherches de Spectroscopie; on connaissait son goût

pour les ascensions en montagne. De là cette proposition, qu'il accepta — à la condition de conserver ses fonctions à Paris — bien que sachant quelle lourde tâche il assumait ainsi. Cette tâche fut double. D'une part, améliorer les constructions et les communications, construire un téléphérique, doter l'observatoire de l'énergie électrique; d'autre part, développer les installations scientifiques et attirer à l'observatoire les chercheurs français et étrangers. Un laboratoire fut aménagé pour l'étude des rayons cosmiques par Pierre Auger et ses élèves. D'importantes recherches solaires furent entreprises à l'aide du Coronographe de Lyot. Grâce à Baillaud, le Pic du Midi a été profondément transformé, devenant un des meilleurs observatoires de montagne.

Ainsi dans cette entreprise, comme dans celle de la Carte du Ciel, Jules Baillaud est parvenu, par un travail persévérant, au résultat qu'il s'était proposé. Il a donné un bel exemple d'une laborieuse et fructueuse carrière.

Notice nécrologique sur Louis Bazy,
Membre de la section de Médecine et Chirurgie.
par M. **François de Gaudart d'Allaines.**

Le 23 juin 1952 vous avez élu **Louis Bazy** au fauteuil, qu'avaient illustré, avant lui, Hallé, Paul Bert, Quénu, Gosset et Hartmann. Notre confrère était régulièrement assidu à chacune de nos séances. Il retrouvait ici les nombreux et fidèles amis que lui avaient acquis la noblesse et l'affabilité de son caractère. Il y trouvait aussi le souvenir de son père qui siégea ici, de 1921 à 1934. Depuis plusieurs semaines nous étions peinés de ne plus le voir et anxieux de savoir gravement atteint cet homme actif et si jeune d'allure. Il est décédé mercredi dernier 30 novembre, peu de semaines après son maître et ami Laubry. J'ai la triste fierté de vous parler de lui.

Né en 1883, Louis Bazy fut nommé chirurgien des Hôpitaux de Paris en 1919. Sa carrière scientifique s'orienta tout d'abord dans cette voie. Des recherches sur la tuberculose rénale, les tumeurs du sein, les endométriomes du rectum portent déjà la marque de sa personnalité. Il a étudié très complètement les luxations récidivantes de l'épaule et montré que ces luxations étaient sous la dépendance de déformations de la tête humérale et souvent aussi d'une aplasie congénitale de la cavité glénoïde.

Son œuvre en chirurgie vasculaire est très importante par la part qu'il prit à l'étude de l'artériographie. Dès la parution des travaux de Reynaldo dos Santos sur l'opacification radiologique des vaisseaux, Louis Bazy explorant tout d'abord la sensibilité vasculaire aux différents produits utilisables, codifie la technique de l'artériographie en fonction de la vitesse circulatoire et étudie les différents aspects des vaisseaux rendus ainsi visibles à la radiographie. Grâce à lui fut mise au point, puis adoptée, cette admirable méthode d'exploration et de diagnostic qui a bouleversé la chirurgie des vaisseaux.

Continuant tout naturellement dans cette voie il a entrepris des travaux nouveaux sur la chirurgie artérielle. Grâce à une équipe de travail bien spécialisée, et sous le patronage de Laubry, Louis Bazy a étudié et mis au point l'opération de l'endartériectomie dont l'idée avait été imaginée par Dos Santos en 1947. L'opération consiste à ouvrir l'artère et à enlever, grâce à un plan de décollement, l'endothélium vasculaire avec les tissus et les obstacles néoformés qui obstruent la lumière du vaisseau. Avec notre Collègue, M. Champy, il a montré que rapidement il se crée un nouvel endothélium grâce à la margination des leucocytes reconstituant ainsi un vaisseau de structure normale.

L'endartériectomie, dont la mise au point et la technique sont dues à Louis Bazy, est une opération qui rend les plus grands services dans les obstructions artérielles segmentaires.

L'œuvre scientifique de Louis Bazy dépasse le domaine de la Chirurgie. Homme de culture générale étendue, il a eu, dès le début de ses recherches, une double orientation qui n'est pas commune chez les chirurgiens. Il s'est consacré de bonne heure, et avec persévérance à l'anatomie-pathologie et à la bactériologie.

Auprès du Professeur Letulle il a étudié différents problèmes d'histologie pathologique, d'abord dans le domaine gynécologique et les maladies du tube digestif, mais surtout dans l'étude spécialisée du tissu conjonctif périarticulaire. Il a montré que ce qu'on appelait kyste synovial du poignet était, en réalité, une altération particulière du tissu conjonctif qui s'autolyse et produit des formations arrondies prises pour des kystes et qui, de ce fait, récidivent souvent après leur ablation.

Les recherches de Louis Bazy en Biologie forment le travail essentiel de son œuvre. Un des principaux titres scientifiques de son père fut d'avoir été lors de la première guerre, le premier à préconiser la sérothérapie préventive du tétanos.

Or, la valeur de la sérothérapie fut mise en doute, dès ce moment, par suite de l'apparition, de plus en plus fréquente de tétanos post-sérique, ce qui diminua singulièrement la confiance dans l'utilité de la sérothérapie. A la suite des travaux de Henri Vallée et en collaboration avec lui, Louis Bazy, dès 1947, montra que l'introduction dans l'organisme humain d'un sérum hétérologue, comme le sérum de cheval, a pour effet de déterminer immédiatement l'apparition d'anticorps qui rendent de plus en plus brève et de moins en moins efficace l'action du sérum préventif.

Il fut ainsi amené à préconiser l'utilisation de la vaccination préventive à la place de la sérothérapie curative et le 25 juin 1917 il en apporta les premières et heureuses réalisations. Il me faut citer une phrase de son rapport, car depuis 43 ans qu'elle fut écrite, elle demeure toujours comme la règle du traitement curatif et préventif du tétanos :

« Tout de suite après la blessure, pratiquez, sans tarder une injection de sérum antitétanique que vous renouvellerez au besoin à quelques jours

d'intervalle, pour vous mettre à l'abri des accidents immédiats. Puis, à la faveur de l'immunité que vous aurez ainsi conférée à votre blessé, il vous sera loisible de rendre sa résistance tenace en le soumettant à la vaccination».

Le procédé primitif de L. Bazy fut ultérieurement modifié lorsque notre confrère, M. G. Ramon, fit connaître l'anatoxine et depuis la vaccination devenue obligatoire a fait disparaître le tétanos dans l'armée et dans la majeure partie de la population civile.

Ce sauvetage de nombreuses vies humaines, bilan magnifique de la prophylaxie du tétanos, commencée par son père, continuée par lui, forme dans la vie scientifique de Louis Bazy, une œuvre dont il était et pouvait être légitimement fier.

Je ne puis passer sous silence le rôle social de L. Bazy qu'il a poursuivi d'abord pendant les 25 années où il réorganisa le service médical d'un important réseau des Chemins de fer, puis comme Président de la Croix Rouge française. Dans ces deux postes il s'attacha à développer la médecine préventive : dépistage dans les camps de prisonniers des tuberculeux, dont il put ainsi faire libérer un grand nombre; création de centres ambulants de diagnostic et de traitement à l'aide de formations mobiles qui permettaient le contrôle radiologique, les différents examens de laboratoire, les soins essentiels et même les conférences éducatrices des médecins et du public.

Une telle réalisation s'est bien entendu amplifiée et étendue à d'autres domaines, mais la réalisation première fut son œuvre qu'il poursuivit avec sa tranquille ténacité et fit aboutir grâce à son autorité unanimement reconnue.

Il me reste trop peu de temps pour vous parler de l'homme que nous venons de perdre.

Louis Bazy avait reçu tous les honneurs qu'il n'avait jamais sollicités. Membre de très nombreuses sociétés françaises et étrangères, dont je ne signalerai parmi les plus recherchées que le « Royal College of Surgeons » et l' « American College of Surgeons ». Président de l'Académie de Chirurgie, Membre de l'Académie de Médecine, Commandeur de la Légion d'honneur. Voici, parmi bien d'autres, quelques-uns de ses titres. J'y ajouterai un témoignage inhabituel de l'affection et de l'estime exceptionnelles de ses collègues :

Bien que ne faisant pas partie de la Faculté de Paris, le 1er décembre 1960, sous la proposition de notre confrère, M. le Doyen Binet, à l'unanimité, le Conseil de notre Faculté lui a rendu un solennel hommage comme à l'un de ses Membres disparus.

Je ne pourrais pas terminer sans vous parler de sa famille chirurgicale, c'est-à-dire de ses élèves. L'œuvre d'un Chef d'École ne se mesure pas seulement à ses travaux, mais encore aux élèves qu'il a formés. Louis Bazy laisse de nombreux élèves en France et à l'Étranger. Hommes de valeur et de notoriété qui lui font honneur en s'inspirant de son exemple. Tous

avaient pour le Patron le respect pour son caractère entier, franc et ouvert, l'admiration pour son travail de qualité et l'affection pour celui qui savait être un Maître, tout en restant un ami tout dévoué. Pour moi qui n'avais pas eu la chance d'être son élève, j'avais la joie qu'il voulut bien, tout de même, me considérer comme étant de sa maison.

Homme de bien, homme au grand cœur, homme de travail, continuant une dynastie que vous avez ici deux fois reconnue, en lui nous perdons beaucoup.

Je crois exprimer vos sentiments en nous inclinant devant Mme Louis Bazy et devant ses enfants et en les priant d'agréer, avec nos profondes condoléances, l'assurance de notre douloureuse sympathie.

Notice nécrologique sur Ross Granville Harrison, *Correspondant pour la section de Géologie*, par M. **Pierre-Paul Grassé**.

Né en 1870, il a été, pendant de très longues années, professeur de Zoologie à l'Université de Yale, à New Haven (Connecticut).

Ses premières publications remontent à 1893. Elles ont porté sur l'Embryologie des Poissons. Mais très tôt, R. G. Harrison est passé de l'étude morphologique à l'étude expérimentale. Son nom reste attaché à la solution définitive du problème de l'origine des nerfs périphériques : Le cylindraxe de la fibre nerveuse dérive-t-il de l'allongement progressif d'une diverticule de la cellule nerveuse, ou est-il produit sur place par les files de cellules formant la gaine de Schwann ? Pour répondre à cette question, R. G. Harrison isole sur des embryons d'Amphibiens des fragments de moëlle épinière, et réussit à les faire vivre dans une goutte pendante de lymphe coagulée. Dans ces conditions, il voit les cellules de la moëlle émettre un filament qui s'allonge peu à peu, et se termine par des ramuscules amiboïdes. Ce filament est le cylindraxe et le nerf n'est qu'un faisceau de cylindraxes.

Cette belle expérience a été aussi la première réalisation de la culture *in vitro* des tissus embryonnaires. La technique imaginée par R. G. Harrison a connu une extraordinaire fortune et a donné lieu à de très importantes découvertes en Biologie cellulaire et en morphogenèse.

Harrison a montré que la survie et la différenciation des cellules prélevées sur l'organisme ne peuvent être obtenues que si l'on fournit à ces éléments un support solide, sur lequel elles développent et allongent leurs prolongements amiboïdes. Il en a donné des preuves expérimentales élégantes : Par exemple, il a cultivé des cellules embryonnaires sur des toiles d'araignée stérilisées, tendues sur de minces anneaux de verre, et sur lesquelles il déposait les fragments d'organes et la lymphe nourricière.

Enfin dans le domaine de la greffe des organes, Harrison a été un véritable pionnier. Il a pratiqué les greffes embryonnaires chez les Amphibiens, utilisant cette technique pour résoudre certains problèmes de morphogenèse, notamment la différenciation du système nerveux. C'est ainsi qu'il a soudé les moitiés antérieure et postérieure de deux embryons appartenant à des Grenouilles d'espèces différentes (*Rana sylvatica* et *Rana palustris*), l'une claire, l'autre foncée. De la sorte, il a pu montrer que le nerf latéral provient d'un véritable bourgeonnement à partir des centres nerveux de la moitié antérieure. R. G. Harrison a aussi pratiqué, avec une extraordinaire maîtrise, la transplantation d'ébauches, d'un embryon à un autre, analysant ainsi les potentialités propres à ces ébauches, et l'action de l'organisme sur elles.

L'œuvre de R. G. Harrison se recommande par son originalité et aussi par sa cohésion. Il compte parmi les meilleurs biologistes de la première moitié du XXe siècle.

R. G. Harrison était Correspondant de notre Académie depuis 1946. Il est mort en septembre 1959.

Notice nécrologique sur Constantin Davydoff (1878-1960), *Correspondant pour la section de Zoologie* par M. **Pierre-Paul Grassé.**

Constantin Davydoff naquit le 18 décembre 1878 dans la petite ville de Zoubtzov (gouvernement de Tver). Il appartenait à la noblesse russe et son père fut un professeur de mathématiques réputé. Tout jeune, il manifesta du goût pour les sciences de la nature et, à sa sortie du lycée de Pskov, il avait déjà composé un manuscrit sur les oiseaux du gouvernement de Tver.

En 1895, il entra à l'Université de Saint-Pétersbourg, où il fit de brillantes études. Il fut admis dans le laboratoire de Kowalevsky qui fut l'un des fondateurs de l'Embryologie.

L'Académie des Sciences de Russie, qui, sous les Tzars comme aujourd'hui, tenait sous sa haute autorité la recherche scientifique, le chargea, en 1897, d'une mission d'ornithologie en Palestine. Léger de bourse, mais riche d'enthousiasme, il couche sous une tente improvisée et, à pied, étape après étape, accompagné d'un âne qui porte son pauvre bagage et ses récoltes, il traverse des contrées arides, sous un soleil de feu. Il revient de ce voyage très amaigri, barbu comme un patriarche. Son aspect est tel, à Jérusalem, que des pélerins le prennent pour un anachorète et implorent sa bénédiction.

L'année suivante, l'Académie des Sciences lui confie une nouvelle mission sur la faune de la mer Morte et du Negneff. Il l'accomplit comme la première, à pied et dans des conditions matérielles difficiles.

Son talent de naturaliste est tel que Kowalevsky l'engage comme assistant à la Station biologique de Sébastopol où le jeune biologiste commence

ses travaux sur la régénération de divers animaux marins, travaux qu'il poursuivit pendant de longues années.

Kowalevsky, en 1901, organise une mission d'étude en Indonésie et décide de se faire accompagner par Davydoff. Mais, en octobre 1901, le savant embryologiste meurt d'une hémorragie cérébrale. Davydoff part seul. Il explore les côtes de Java, des Moluques, de la Nouvelle-Guinée, alors fort mal connues. Ses voyages, entrepris avec des moyens précaires, sont entremêlés d'aventures pleines d'imprévu. C'était un régal que d'entendre Constantin Davydoff les narrer : un certain jour, il fut prévenu par son serviteur que, le lendemain, il serait assassiné. Un jeune homme avait décidé d'offrir la belle tête barbue du blanc à sa fiancée, afin de lui montrer sa vaillance. Davydoff eut bien du mal à s'enfuir et plus encore à sauver ses collections.

C'est au cours de ce voyage qu'il découvrit l'étrange *Hydroctena salenskii* qui tient à la fois des Méduses et des Cténaires et que tout zoologiste connaît maintenant.

De 1904 à 1910, Davydoff poursuivit avec zèle ses recherches dans divers laboratoires maritimes, mais il les interrompit toujours en quête de nouveaux matériaux. Il traverse les régions transcaspiennes, va au Caucase, pousse une pointe dans le Pamyr, séjourne en Égypte, au Soudan anglo-égyptien; puis, rentré en Russie, travaille plusieurs mois à Mourmansk.

Sa première thèse de doctorat est soutenue en 1909 et la deuxième en 1915. En Russie (il en est de même en U.R.S.S.), le doctorat ès sciences, délivré après la présentation de deux thèses originales, est réservé à une élite fort peu nombreuse, qui donne à l'Université ses professeurs.

En 1916, il devient privat dozent à l'Université de Saint-Pétersbourg. De 1917 à 1919, il professe à Perm, et, de 1920 à 1923, il donne des cours à l'Institut de Géographie de Saint-Pétersbourg, devenu Pétrograd. Il prend part à l'organisation des Facultés pour les ouvriers et fait des conférences scientifiques dans les usines. L'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. lui décerne trois prix.

Mais il faut croire qu'il s'accommode mal du nouveau régime politique, car, à la fin de 1922, il quitte la Russie à pied, sac au dos. Par la forêt de Carélie, il atteint la Finlande et arrive en France au début de 1923.

Davydoff connut, à son arrivée dans notre pays, une période difficile. Pour subsister, il accepte les plus rudes travaux; il décharge des tonneaux de vin sur les quais de Bercy. Mais très tôt, il entre en rapport avec Maurice Caullery, alors Directeur du Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés et peut consacrer la moitié de son temps à la recherche scientifique. Après son mariage, il se fixe à Banyuls où, grâce à l'aide d'Octave Duboscq, il touche une mensualité qui assure sa vie matérielle. C'est alors qu'il rédige son beau *Traité d'Embryologie des Invertébrés*.

En 1928, Davydoff est nommé assistant à l'Institut océanographique d'Indochine. Dans ce poste, il déploie, aidé par sa compagne, toutes ses

qualités de naturaliste. Ses récoltes, extrêmement abondantes et variées, ont contribué plus que toutes autres, à faire connaître les faunes marine et terrestre de l'Indochine. C'est de cette époque que datent ses très belles recherches sur les Cténaires rampants.

En 1931, il est naturalisé Français et en 1935 il est nommé Maître de recherches au Centre National de la Recherche Scientifique. En 1938, il fait un nouveau séjour en Indochine accomplissant loin à l'intérieur, jusqu'au Siam, des voyages d'exploration étonnamment fructueux.

A son retour en France, il se consacre à l'étude du matériel récolté et aussi à la rédaction de nombreux et importants chapitres du *Traité de Zoologie*. A partir de 1950, lui si robuste, si fougueux, connaît les atteintes de la maladie et, presque chaque hiver, il souffre d'affections pulmonaires. Sa vue s'affaiblit; le travail lui devient moins aisé, mais jusqu'à la fin, il ne cesse de se consacrer à la science qui fut l'animatrice de sa vie.

Ses dernières années auraient été pleinement heureuses, s'il n'avait eu au cœur la profonde nostalgie de sa terre natale. Il projetait d'y faire un bref voyage; la mort l'a surpris avant qu'il ne réalisât ce qui devait être un véritable pélerinage.

L'œuvre de Davydoff est considérable et variée; elle a pour thème fondamental l'Embryologie et l'Anatomie comparée, avec la recherche des affinités entre les divers embranchements zoologiques.

Citons ses beaux travaux sur la régénération des Némertes où il découvre que la restitution de la tête peut s'opérer selon des modalités très variées; la régulation atteint chez ces Vers une amplitude réellement extraordinaire et inégalée par les autres groupes zoologiques. C'est encore sur ces mêmes animaux qu'il découvre que le jeûne prolongé (des années) est surmonté grâce à l'autophagie et s'accompagne d'une intense perte de cellules et d'une dédifférenciation quasi totale amenant l'animal à un état paucicellulaire, voire unicellulaire.

Des recherches portant sur des sujets aussi différents que l'embryologie des Myriapodes, les organes phagocytaires des Insectes orthoptères, les organes cardiopéricardiques des Entéropneutes, attestent que C. Davydoff a possédé une connaissance encyclopédique du Règne animal. Dans le domaine de l'Embryologie et de l'Anatomie comparée, il fut le digne successeur de son maître Kowalevsky qui l'aurait sûrement reconnu pour le meilleur de ses disciples.

Avec Constantin Davydoff disparaît une des grandes figures de la Biologie contemporaine. A son épouse, à ses enfants, nous exprimons notre sympathie bien sincère.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. le **Président** signale la présence de M. **Sanchez Diaz**, Président de l'Académie des sciences d'Argentine. Il lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Le **Centre de sélection des animaux de laboratoire**, créé par le Centre national de la recherche scientifique, à Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise, communique qu'il vient d'introduire en France des techniques de la vie aseptique dans des isolateurs spéciaux. Il est à la disposition des chercheurs des disciplines scientifiques qui s'intéressent à la question des « germ free ».

Le Conseil européen pour la recherche nucléaire (C. E. R. N.) annonce la formation, à Genève, d'un **Groupe d'études européen pour les recherches spatiales** (**G.E.E.R.S.**).).

L'Académie est informée de la réunion d'un **Symposium on fundamental cancer research**, organisé par « The University of Texas, M. D. Anderson Hospital and Tumor Institute », les 23, 24 et 25 février 1961 ;

du **Fifth European Congress on molecular spectroscopy**, qui se tiendra à Amsterdam, du 29 mai au 3 juin 1961.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale à l'Académie que les tomes 246 et 247 (1er et 2e semestre 1958) des *Comptes rendus* sont en distribution au Secrétariat (*).

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie l'*Annuaire pour l'an* 1961 publié par le Bureau des longitudes.

M. **Ernst Gäumann** adresse en hommage à l'Académie une série de tirages à part de ses travaux de phytopathologie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Volume I. *Europe.* Fascicules 3 *a* IV et VIII, fascicule 5 *d* 2 (cartes). Volume III. *Asie.* Fascicules 9 *d*, 10 *c* 2 (et cartes). Volume IV. *Afrique.* Fascicules IV *a* et 10 *b*. Volume V. *Amérique latine.* Fascicule 2 *a* (et cartes).

2° Jean Hérenguel et Pierre Lelong. 1° *Étude de la vitesse d'oxydation d'un alliage d'aluminium-magnésium suivant l'orientation de la face cristalline*; 2° *Étude des désorientations internes au monocristal d'alliage aluminium-magnésium soumis à une déformation plastique*; 3° *Observations micrographiques sur le mécanisme d'attaque de l'aluminium par l'eau à*

haute température; 4° *Corrosion par l'eau à haute température de monocristaux recuits en aluminium A* 9. [Ces Mémoires constituent le développement de Notes parues dans les *Comptes rendus* (1).]

3° JEAN HÉRENGUEL et F. SANTINI. *Granulation de surface après déformation plastique. Relation avec les conditions d'écrouissage et de recuit* [*id.* (2)].

4° JEAN HÉRENGUEL et JACQUES BOGHEN. *Durcissement par chauffage sous hydrogène des alliages de magnésium contenant du zirconium* [id. (3)].

5° DONALD WHITWHAM, JACQUES BOGHEN et JEAN HÉRENGUEL. *Phénomènes d'écoulement superficiel au cours de l'oxydation à chaud. Le cas du zirconium et de ses alliages* [id. (4)].

6° *XX*e *Conférence de l'Union internationale de chimie pure et appliquée. Propositions de la commission de nomenclature de chimie biologique*, par DIDIER BERTRAND.

7° Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude théorique et expérimentale de l'effet électron-voltaïque dans les jonctions N. P.*, par NGUYEN-VAN-DONG (Thèse, Paris).

8° id. *Étude neutronique d'une pile à neutrons thermiques au plutonium : « Proserpine ». Corrélations entre neutrons dans une réaction en chaîne*, par JEAN TACHON (Thèse, Paris).

9° Association scientifique des pays de l'Océan Indien. *Répertoire des principales organisations scientifiques de l'Océan Indien.* IV. *Madagascar et Maurice.*

10° Cours de céramique industrielle. *Céramique générale. Notions de physico-chimie*, par CH. A. JOUENNE. Tomes I et II.

11° Collection des actualités biologiques. *Histochimie et cytochimie animales. Principes et méthodes*, par LUCIEN LISON, vol. II.

12° *A history of platinum from the earliest times to the eighteen-eighties*, by DONALD MC DONALD.

13° Accademia nazionale dei XL. EDOARDO ZAVATTARI E COLL. *Biogeografia delle Isole Pelagie. Fauna : Invertebrati.*

14° U. S. Atomic energy Commission. WILLIAM H. SULLIVAN. *Trilinear chart of nuclides.*

(*) Séance du 28 novembre 1960.
(1) 232, 1951, p. 2218; 233, 1951, p. 53; 242, 1956, p. 2941; 246, 1958, p. 2481.
(2) 238, 1954, p. 688.
(3) 245, 1957, p. 2272.
(4) 243, 1956, p. 611.

RENOUVELLEMENT ANNUEL DU BUREAU ET DES COMMISSIONS ADMINISTRATIVES.

M. **Arnaud Denjoy** est élu vice-président pour l'année 1961 par la majorité absolue des suffrages exprimés.

MM. **Albert Caquot** et **Gabriel Bertrand** sont réélus Membres des Commissions administratives par la majorité absolue des suffrages exprimés.

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Waclaw Sierpinski** est élu Associé étranger en remplacement de M. *Wander Johannes de Haas*, décédé.

M. **Louis Jacquinot**, Professeur à la Faculté des sciences de Paris, est adjoint à M. **Jean Lecomte**, précédemment désigné pour représenter l'Académie à la 48e session de l'**Indian Science Congress**, qui aura lieu à Roorkee, du 3 au 9 janvier 1961.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

TOPOLOGIE. — *Sur une nouvelle définition des semi-espaces de Banach.* Note (*) de M. **Maurice Fréchet.**

Pour des raisons précisées plus loin, nous modifierons, en la restreignant, la définition des semi-espaces de Banach qui avait été présentée dans nos deux Notes précédentes ([1]).

Nous arriverons à la conclusion de la présente Note, en partant des observations suivantes :

1. Dans nos deux Notes précédentes ([1]), nous avions donné deux exemples d'espaces de courbes importants vérifiant les axiomes qui servent à définir les espaces de Banach, à l'exception des axiomes :

3° $(\xi + \eta) + \zeta = \xi + (\eta + \zeta)$;

4° Si $\xi + \xi_1 = \xi + \xi_2$, alors $\xi_1 = \xi_2$.

Nous avions signalé qu'il serait intéressant de chercher à étendre les propriétés des espaces de Banach aux espaces qui vérifient les 16 axiomes de Banach, sauf peut-être les axiomes 3° et 4°. Et nous avions appelé provisoirement de tels espaces « semi-espaces de Banach ».

2. Mais en cherchant à établir cette extension, nous nous sommes aperçu qu'il serait difficile d'y atteindre en renonçant *totalement* aux axiomes 3° et 4°.

3. Or, dans un espace de Banach, ces deux axiomes ont, en particulier les conséquences suivantes :

$$(1) \qquad \|\xi - \eta\| \leqq \|\xi - \zeta\| + \|\zeta - \eta\|;$$

$$(2) \qquad \text{Si} \quad \xi - \xi_1 = 0 \text{ (l'élément neutre)}, \quad \text{alors} \quad \xi = \xi_1.$$

4. Et, d'autre part, les exemples d'espaces de courbes mentionnés ci-dessus, d'une part, ne vérifient ni 3°, ni 4°; mais d'autre part, *vérifient les deux propriétés* (1) *et* (2) du paragraphe 3.

5. Enfin, il est possible d'étendre plusieurs propriétés des espaces de Banach aux espaces qui, non seulement vérifient les axiomes de Banach, sauf peut-être 3° et 4°, mais encore admettent les deux propriétés du paragraphe 3.

Conclusion. — Nous croyons donc devoir, à partir de maintenant, *restreindre notre première définition des semi-espaces de Banach et la limiter*, comme ci-dessus, aux espaces qui vérifient les 16 axiomes de Banach, sauf peut-être 3° et 4°, *et qui, en outre, possèdent les propriétés du paragraphe* 3, propriétés qui deviendront (dans le même ordre) les axiomes 16° *bis* et 4° *bis*.

On observe que pour $\eta = \theta$, l'axiome 16° *bis* se réduit à l'axiome 16° de Banach.

De sorte que, selon notre nouvelle définition, les axiomes qui définissent les semi-espaces de Banach sont obtenus à partir des axiomes de Banach en y supprimant l'axiome 3° et en remplaçant les axiomes 4° et 16° par les axiomes 4° *bis* et 16° *bis*.

Remarques. — I. Les démonstrations des affirmations ci-dessus paraîtront ailleurs.

II. Dans une prochaine Note, nous indiquerons quelques propriétés des semi-espaces de Banach (relevant de notre nouvelle définition).

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1258 et 1702.

HYDRAULIQUE. — *Équations générales des cheminées d'équilibre déversantes avec emploi des grandeurs relatives.* Note de M. **Léopold Escande.**

Pour l'étude générale des cheminées d'équilibre déversantes, l'emploi des grandeurs relatives réduit notablement le nombre des paramètres.

La cheminée, de section constante F, comporte un seuil déversant de longueur B, horizontal, à la cote $A = aZ_*$ au-dessus du niveau statique.

$Q' = q'Q_0$ est le débit déversant à l'instant $t = t'T$ où la charge au-dessus du seuil est $Z' = Z - A = z'Z_*$.

Nous appelons $Z'_0 = z'_0 Z_*$ la valeur de la charge pour laquelle le débit déversant serait égal à Q_0 :

$$Q_0 = mBZ'_0\sqrt{2gZ'_0}. \tag{1}$$

On a évidemment

$$q' = \left(\frac{Z'}{Z'_0}\right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{z'}{z'_0}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{2}$$

Pour plus de généralité, nous supposons que la cheminée est munie d'un étranglement inférieur créant une perte de charge $R_0 = r_0 Z_*$ quand il est traversé par le débit Q_0.

Avec les notations habituelles, les équations générales entre grandeurs réelles s'écrivent

$$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt} + A + Z' + \varepsilon P + \varepsilon' R = 0, \tag{3}$$

$$fW = FV + FU + Q', \tag{4}$$

$$P = P_0\left(\frac{W}{W_0}\right)^2, \tag{5}$$

$$R = R_0\left[\frac{FV + Q'}{Q_0}\right]^2, \tag{6}$$

$$Q' = Q_0\left(\frac{Z'}{Z'_0}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{7}$$

Avec les grandeurs relatives, les équations (5), (6) et (7) deviennent

$$p = p_0 w^2, \tag{8}$$

$$r = r_0(v + q')^2, \tag{9}$$

$$q' = \left(\frac{z'}{z_0}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{10}$$

De même, en divisant les deux membres de (4) par Q_0, on met l'équation de continuité sous la forme

$$w = v + u + q' = v + u + \left(\frac{z'}{z'_0}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{11}$$

On tire de (4) :

$$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt}=\frac{LF}{gf}\frac{dV}{dt}+\frac{LF}{gf}\frac{dU}{dt}+\frac{LQ_0}{gf}\frac{3}{2}\frac{\sqrt{Z'}}{Z'_0\sqrt{Z'_0}}\frac{dZ'}{dt}.$$

La transformation des deux premiers termes est connue; le troisième peut s'écrire

$$\frac{LF}{gf}U_0\frac{3}{2}\frac{\sqrt{z'}}{z'_0\sqrt{z'_0}}\frac{dz'}{T\,dt'}=U_0\frac{T}{2\pi}\frac{1}{2\pi}\frac{3}{2}\frac{\sqrt{z'}}{z'_0\sqrt{z'_0}}\frac{1}{T}2\pi v=Z_*\frac{3}{2}\frac{v}{z'_0\sqrt{z'_0}}\sqrt{z'}$$

puisque

$$z=z'+a,\qquad dz=dz'\qquad\text{et}\qquad \frac{dz'}{dt'}=\frac{dz}{dt'}=\frac{Z_*}{T}\frac{dZ}{dt}=\frac{2\pi}{V_0}V=2\pi v,$$

on a donc

$$\frac{1}{Z_*}\frac{L}{g}\frac{dW}{dt}=v\frac{dv}{dz'}+\frac{1}{2\pi}\frac{du}{dt'}+\frac{3}{2z'_0\sqrt{z'_0}}v\sqrt{z'}.$$

On en déduit immédiatement la nouvelle forme de l'équation de continuité.

Le système cherché s'écrit alors

$$v\frac{dv}{dz'}+\frac{1}{2\pi}\frac{du}{dt'}+\frac{3}{2z'_0\sqrt{z'_0}}v\sqrt{z'}+a+z'+\varepsilon p+\varepsilon' r=0,$$

$$w=v+u+q',$$

$$q'=\frac{z'\sqrt{z'}}{z'_0\sqrt{z'_0}},$$

$$p=p_0w^2,\qquad |\varepsilon|=1,\qquad \text{signe de }\varepsilon=\text{signe de }w,$$

$$r=r_0(v+q')^2=r_0(w-u)^2,\qquad |\varepsilon'|=1,\qquad \text{signe }\varepsilon'=\text{signe }(v+q')=\text{signe }(w-u),$$

avec

$$\frac{dz'}{dt'}=2\pi v.$$

La pression sous l'étranglement comptée au-dessus de la valeur correspondant au niveau statique, au repos, a pour valeur $Y=yZ_*$ avec

$$y=a+z'+\varepsilon' r.$$

Un élément intéressant correspond au volume déversé Ω, auquel nous faisons correspondre la grandeur relative

$$\omega=\frac{\Omega}{Q_0T}.$$

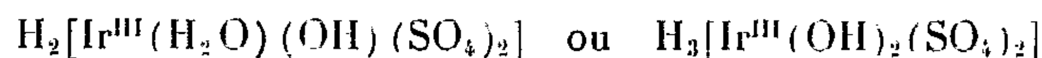
On a

$$\frac{d\omega}{dt'}=\frac{1}{Q_0T}T\frac{d\Omega}{dt}=\frac{Q'}{Q_0}=q'.$$

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Action de l'ammoniaque et de la β-picoline sur les iridodisulfates.* Note de M. **Marcel Delépine** [1].

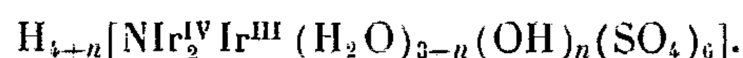
Comme complément à ses recherches sur les produits initialement appelés iridodisulfates, l'auteur ajoute deux nouveaux exemples à celui dont il fit état en 1910 sous le titre : *Action de la pyridine sur les iridodisulfates.* L'essentiel de ces réactions est qu'une molécule d'eau présente dans les iridodisulfates simples est remplacée par une molécule de base azotée et qu'une ionisation possible de la molécule d'eau étant supprimée, le nombre de valences électronégatives du radical iridié se limite à 4, conformément à une formule proposée récemment.

Dans une Note antérieure [2], j'ai signalé que la pyridine, agissant sur les combinaisons appelées alors iridodisulfates, se substituait à l'eau figurant dans leur formule. Un travail récent [3] a montré que les structures attribuées autrefois à l'acide iridodisulfurique, soit



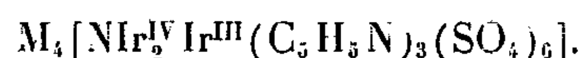
$$H_2[Ir^{III}(H_2O)(OH)(SO_4)_2] \quad \text{ou} \quad H_3[Ir^{III}(OH)_2(SO_4)_2]$$

devaient être remplacées par la suivante :



$$H_{4+n}[NIr_2^{IV}Ir^{III}(H_2O)_{3-n}(OH)_n(SO_4)_6].$$

Dans cette formule, le remplacement des trois H_2O par de la pyridine (soit $n = 0$), conduit à des sels tels que (avec M = une valence)



$$M_4[NIr_2^{IV}Ir^{III}(C_5H_5N)_3(SO_4)_6].$$

En fait, il fut préparé des sels avec $M_4 = K_4$ ou Na_4, Ag_4, Ba_2.

En raison de la constitution nouvelle, on pourrait appeler ces sels pyridinés, nitrures tri-iridio (IV), (IV), (III), tripyridino-hexasulfates.

Étant donné les différences (légères toutefois) résultant des changements de formules, je me suis reporté à mes analyses d'antan; elles s'accordent convenablement avec la nouvelle structure. (Ces analyses ne furent pas incorporées dans la Note, j'avais même pris la peine de doser le carbone.) Exemple (avec Ir = 192,2; Py = C_5H_5N).

Sel de potassium :



$$K_4[NIr_3Py_3(SO_4)_6] + 6H_2O.$$

Calculé %, Ir 34,54; K 9,37; C 10,75; H 1,62; H_2O à 100°, 6,47; trouvé %, Ir 34,56; K 9,38; C 10,71; H 2,03; H_2O à 100°, 6,75.

Cela m'a engagé à consolider la structure proposée en substituant à l'eau de l'ammoniaque au lieu de pyridine et à y joindre un essai avec une picoline (la β-méthylpyridine).

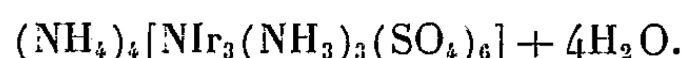
Dérivés ammoniés [$(NH_3)_3$ au lieu de $(H_2O)_3$]. — *Sel d'ammonium.* — Si l'on prend 3 g d'iridodisulfate d'ammonium dans 40 g d'eau, porte le mélange à l'ébullition, ajoute 2,7 g d'ammoniaque ($d = 0,92$) et fait bouillir environ 1 mn, la couleur brune du début, due à la formation du sel en $(NH_4)_7$ (avec $n = 3$ dans la formule de l'iridodisulfate), passe au vert

intense. On laisse ensuite revenir à la température ordinaire. Il se dépose des cristaux verts, mélange d'hexagones, de triangles et d'aiguilles très fines (au microscope). On augmente le rendement par addition d'une solution concentrée de sulfate d'ammonium.

Le nouveau sel est soluble à 20° dans environ 60 parties d'eau. Cette solution ne précipite pas les solutions de sels de : Li, Na, Cu^{II}, Hg^{II}, Ca, Nd, Th, Mg, Zn, Cd, Al, In, Co, Ni, Fe^{II}, Fe^{III}, Cr^{III}, UrO, Bi, mais elle précipite par addition des sels de NH_4, K, Rb, Cs, Ag, Hg^{I}, Tl^{I}, Sr, Ba, Pb, en donnant des cristallisations très nettes (au microscope).

La solution verte ne change pas de couleur par addition d'alcali à froid; si l'alcali est de la potasse en abondance, il se précipite un sel ammonié de potassium par suite du remplacement de l'ammonium par du potassium.

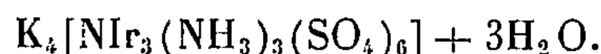
L'analyse du sel d'ammonium correspond à la formule :



$$(NH_4)_4[NIr_3(NH_3)_3(SO_4)_6] + 4H_2O.$$

Calculé %, Ir 42,32; N (total) 8,22; H_2O 5,28; trouvé %, Ir 42,34; N 8,59-8,70; H_2O 5,26.

Sel ammonié de potassium. — On dissout 1 g du sel précédent dans 100 g d'eau en tiédissant pour bien le dissoudre et l'on verse la solution (refroidie) dans 5,3 g de solution de potasse ($d = 1,33$) dilués dans 50 g d'eau; le précipité ayant paru peu important, on a ajouté 10 g de solution de potasse. On récolte 0,7 g de sel bien vert; ce sont de petites aiguilles solubles en 300 parties d'eau environ à froid; l'analyse correspond à la formule



$$K_4[NIr_3(NH_3)_3(SO_4)_6] + 3H_2O.$$

Calculé %, H_2O à 100°, 3,78; Ir + SO_4K_2, 64,75; K 10,94; Ir 40,36; trouvé %, H_2O à 100°, 4,40; 4,0; Ir + SO_4K_2, 64,9; 64,1; K 10,95; Ir 39,3.

Un dosage d'azote a donné 4,17 % au lieu de 3,92 calculé.

Bien que les analyses ne soient pas idéales, on voit que le grand excès de potasse utilisé n'a pas poussé la teneur en potassium au-delà de 4 K.

Sel ammonié de baryum. — On dissout 1 g de sel ammonié d'ammonium dans 100 g d'eau et dirige la solution dans une solution de 2 g d'acétate de baryum en 50 g d'eau. On récolte environ 1 g d'un sel vert qui se dépose en aiguilles très fines se groupant souvent en rayons autour d'un point central.

Un dosage de baryum a été effectué en détruisant ce sel par fusion dans un mélange de 5 parties de CO_3K_2 + 5 parties de CO_3Na_2 + 2 parties d'oxalate de potassium; le mélange d'iridium et de CO_3Ba a été séparé par lavage à l'eau, puis traité par HCl; de la solution chlorhydrique on a précipité le baryum sous forme de sulfate.

La formule $Ba_2[N\,Ir_3\,(NH_3)_3\,(SO_4)_6] + 2H_2O$ convient.

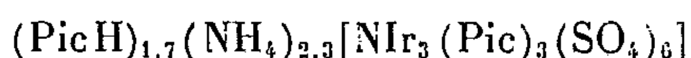
Calculé %, $2H_2O$ 2,35; Ba 17,97; trouvé %, perte à 100°, 2,5; Ba 18,3.

Ce sel est peu soluble dans l'eau : 1 pour 2100 environ vers 20°.

Sels picolinés [$(C_6H_7N)_3$ au lieu de $(H_2O)_3$]. — Les trois picolines

agissent sur l'iridodisulfate d'ammonium comme la pyridine elle-même. Toutefois, c'est avec la picoline β que les expériences réussissent le mieux et l'on s'est limité à cette base.

Pour la réaction on prend 1 g d'iridodisulfate d'ammonium en 20 g d'eau; on ajoute 0,6 g de picoline β et porte à l'ébullition pendant 1 mn; le liquide conserve sa couleur verte intense. On laisse refroidir une douzaine d'heures; il se sépare 0,85 g d'un sel vert bien cristallisé en longues aiguilles (au microscope). L'analyse ayant donné 35 % d'iridium sur le sel séché à 100°, alors qu'on calculerait 37,98 pour un sel tétrammoniacal, on a supposé que la picoline avait remplacé partiellement l'ammoniaque d'un sel en $(NH_4)_4$; une formule telle que



$$(PicH)_{1.7}(NH_4)_{2.3}[NIr_3(Pic)_3(SO_4)_6]$$

exigerait 35 % d'iridium. En fait, le sel en question additionné de potasse laisse dégager une odeur d'ammoniaque et de picoline. Cette addition ne donne aucune couleur de sel basique. On s'est donc contenté de préparer le sel en K_4.

Sel picoliné de potassium $K_4[N\,Ir_3(Pic)_3(SO_4)_6] + 4H_2O$. — Pour préparer ce sel, on a pris le corps précédent et on l'a dissous en 100 parties d'eau à chaud et après avoir ramené la solution presque à la température ordinaire on a jouté 20 g de solution de potasse ($d = 1,33$). Il se fait un précipité vert surmonté d'un liquide presque incolore. Après essorage, lavages successifs à l'alcool à 1/2, à l'alcool et à l'éther on récolte des cristaux verts dont l'analyse correspond à la formule ci-dessus. Calculé %, H_2O 4,3; K 9,34; trouvé %, H_2O 4,19; K 9,39.

On peut préparer plus directement ce sel en partant de l'iridodisulfate vert en K_4 au lieu du sel d'ammonium; l'analyse donne des résultats convenables. Calculé %, H_2O 4,3; Ir 34,43; K 9,34; trouvé %, H_2O 3,67; Ir 34,5; K 9,15. Il se dissout dans environ 70 parties d'eau à la température ordinaire.

Un examen assez superficiel montre que les solutions de ces sels ne précipitent pas les sels de baryum ou de thallium dans les conditions où le sel ammonié de NH_4 ou de potassium le fait.

(1) Avec l'assistance de Mlle Fernande Larèze (du C. N. R. S.).

(2) M. Delépine, *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 878.

(3) M. Delépine, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2682 et 3764; *Ann. Chim.*, 13e série, 4, 1959, p. 1115.

(*Laboratoire de Chimie organique des hormones, Collège de France.*)

GÉOCHIMIE. — *Complément à une Note précédente sur la théorie persédimentaire.* Noté de M. **René Perrin.**

Dans ma Note précédente ayant trait à la théorie persédimentaire de W. Nieuwenkamp [1], j'ai dit que l'énorme quantité de gneiss, migmatites, granites, constatable dans l'écorce aurait dû correspondre, selon ladite théorie, à une libération de quantités gigantesques de HCl dont on ne retrouve pas la trace; le bilan du chlore s'oppose à la conception persédimentaire.

A la réflexion, il peut m'être objecté que le chlore lui-même a été recyclé au même titre que le sodium. Le processus serait le suivant : lors d'un métamorphisme, SiO_2 et Al_2O_3 déplacent le Cl du NaCl sous forme de Cl ou HCl, pour former les feldspaths; Cl ou HCl expulsés attaquent ensuite les minéraux sodiques des terrains superposés et reforment la même quantité de NaCl que celle qui avait donné naissance aux feldspaths. Il y a ainsi finalement reconstitution complète du NaCl qui a servi à la feldspathisation; il devient disponible pour une autre migmatisation, etc. On envisagerait de la sorte un double recyclage de sodium et chlore en quantités proportionnelles. Mais cette hypothèse se heurte à des objections à mon avis dirimantes :

1° Un tel double recyclage suffirait pour fournir tout le sodium nécessaire à la migmatisation ou granitisation au prix de la dissolution par HCl d'une partie du sodium des terrains sédimentaires superposés aux roches métamorphiques.

Mais, d'autre part, l'appauvrissement en sodium dû à l'érosion, indépendamment d'une attaque par HCl, est un fait d'observation; que deviendrait, dans cette conception, le sodium ainsi libéré par l'érosion, qui devrait s'ajouter au sodium dissous par HCl; on retrouve intégralement le problème du bilan du sodium qui a suggéré à Nieuwenkamp sa théorie : quel est le sort du sodium libéré par l'érosion ? Le problème n'est donc nullement résolu de la sorte.

2° Cette réutilisation du HCl libéré par la silicification devrait avoir comme conséquence un appauvrissement particulier en sodium des couches sédimentaires qui surplombent les séries métamorphiques, gneissiques ou granitiques en particulier. Pareil fait n'a jamais été observé à ma connaissance.

Les conclusions de ma Note précédente m'apparaissent donc valables. Si séduisante qu'elle soit au premier abord, la théorie persédimentaire n'est point acceptable telle quelle. J'avais ajouté que l'observation géologique mettait souvent en évidence, dans des cas de migmatisation et graniti-

sation, des apports « juvéniles » de sodium indiscutables. Un bel exemple, très bien étudié,en est donné par MM. G. Guitard et A. Autran [2] pour le granite de Mont-Louis, dans les Pyrénées, qui a remplacé in situ *des micaschistes de la série de Canaveilles. L'apport de sodium est à la fois indiscutable et important.*

(1) R. Perrin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1766.
(2) G. Guitard et A. Autran, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, t. 7, 1957, p. 245-270.

ZOOLOGIE. — *Les Myxosporidies sont des organismes pluricellulaires.* Note (*) de M. **Pierre-P. Grassé.**

Classiquement, les Cnidosporidies sont insérées parmi les Protozoaires, et considérées comme une unité systématique isolée.

On sait que leurs spores de structure complexe contiennent, outre un germe binucléé, une ou plusieurs formations rappelant le cnidocyste à filament spiral des Cnidaires, et dérivent d'éléments particuliers qualifiés de *cellules endogènes*. La sexualité et particulièrement la fécondation ne sont pas connues avec certitude chez les Cnidospories; on sait sûrement qu'elles s'effectuent par les cellules endogènes et ne comportent pas de gamètes différenciés en spermatozoïdes et en œufs.

Afin d'élucider la véritable nature de ces êtres singuliers, voués au parasitisme, nous avons entrepris l'étude au microscope électronique de l'un d'eux : la Myxosporidie, qui vit dans la vésicule biliaire des Hippocampes (*Hippocampa*) *Sphæromyxa sabrazesi*.

Le parasite est un plasmode; âgé, il est aplati en une feuille plus ou moins circulaire, visible à l'œil nu, mesurant jusqu'à 4 000 μ de diamètre et épaisse de quelque 10 à 20 μ.

Les coupes transversales révèlent que la prétendue bordure en brosse du plasmode se compose de villosités irrégulières, plus ou moins proches les unes des autres, plus ou moins hautes et parfois anastomosées. Elles ressemblent, en moins régulier, aux microplis longitudinaux des Grégarines et des Opalines. Nous avons déjà fait remarquer que le développement de tels plis tégumentaux coïncide, chez les espèces parasites, à un régime osmotrophe aux dépens d'un milieu moyennement riche en matières nutritives.

La membrane limitant le corps de *Sphæromyxa* apparaît sur les photographies comme une ligne très mince; c'est une des moins différenciées des membranes cellulaires qu'il nous ait été donné d'observer. Les microvillosités sont ici de délicates expansions du corps, faites de hyaloplasme et beaucoup trop minces pour que des mitochondries puissent s'y insinuer.

Le plasmode contient d'énormes vacuoles, ou mieux alvéoles, dont le contenu n'a pas été étudié chimiquement et qui ne laissent entre elles que de minces travées cytoplasmiques (*figure*).

Explication des planches.

Pl. I. — A, coupe à travers une *Sphæromyxa sabrazesi*, montrant la structure du plasmode, mais passant en dehors des noyaux (Gr × 20 000); B, coupe très oblique montrant les anastomoses entre les microvillosités de la surface; C, fragment de plasmode avec 3 mitochondries (G × 32 500).

Pl. II. — Deux noyaux somatiques au sein du plasmode (Gr × 20 000).

Pl. III. — Deux cellules germinales de forme amiboïde, à gros noyau lobé (Gr × 16 000).
Pl. IV. — Deux cellules germinales à contour régulier (Gr × 20 000).
M, mitochondries; *N*, noyau; *n*, nucléoles; *A*, alvéoles cytoplasmiques;
L, enclaves lipidiques.

Le cytoplasme périphérique et les travées de quelque épaisseur contiennent de nombreuses et grosses mitochondries à tubules internes, plutôt courts et épais.

Des gouttes de lipides osmioréducteurs s'observent çà et là dans le cytoplasme, mais abondent toujours au bord du disque plasmodial. Nous n'avons observé sur nos coupes ni dictyosomes, ni ergastoplasme. Étant donné le nombre encore faible de nos photographies (un peu plus de 500), cette observation négative signifie, tout au plus, que ces organites ne sont pas abondants chez *Sphæromyxa*, nous nous garderons bien d'affirmer qu'ils y sont absents.

Cà et là dans le plasmode, on observe des noyaux mesurant environ 3 à 4 μ, qui baignent directement dans le cytoplasme : nous les qualifierons de *somatiques*, car ils ne participent pas à la reproduction et contrôlent les fonctions trophiques de l'organisme.

On découvre, au sein du plasmode, des cellules parfaitement isolées possédant une membrane opaque aux électrons et trois à quatre fois plus épaisse que celle du plasmode; ces cellules baignent directement dans le cytoplasme ambiant; lorsque se déroulent les processus sexuels, elles en sont séparées par un étroit espace, sans doute plein de liquide. Ces cellules, sur les photographies, apparaissent nettement plus sombres que le plasmode les contenant. Elles correspondent aux éléments endogènes des auteurs et nous les désignerons désormais sous le nom de *cellules germinales*, car ce sont elles qui assurent la reproduction sexuée de l'animalcule.

Dans la présente Note, nous ne prenons en considération que les cellules germinales dans lesquelles nous ne relevons aucun signe d'activité reproductrice. Nous nous réservons d'exposer, dans une autre publication, leurs transformations et la sporulation.

De telles cellules germinales se présentent comme des Amibes à pseudopodes longs et fins. Elles possèdent vraisemblablement la faculté de se déplacer à l'intérieur du plasmode, comme le font tant de gonocytes primaires dans l'embryon ou même dans l'adulte (Cnidaires) des Métazoaires. Leur position nous a paru quelconque; toutefois elles sont plus rares sur les bords du disque que dans les régions centrales.

Le volumineux noyau des cellules germinales a un contour irrégulier et parfois fortement lobé. Sur diverses coupes, la membrane nucléaire se montre double; mais le feuillet externe, non saupoudré de grains de Palade, n'a pas les caractères d'un ergastoplasme typique. Le noyau contient un nucléole assez volumineux; nos fixateurs n'ont pas conservé la structure des chromosomes. La cellule germinale possède un riche chondriome et des enclaves lipidiques, opaques aux électrons et très irrégulières de contour.

Cà et là des espaces clairs correspondent probablement à des vacuoles à contenu plus ou moins aqueux.

De cette étude, nous retiendrons que dans la Myxosporidie, la séparation entre germen et soma est aussi nette, à l'état syncytial près du soma, que dans un Métazoaire simple, où le germen se trouve dissocié en éléments séparés (Cnidaires, nombreuses Polychètes, etc).

En fait, les Myxosporidies dépassent le stade polyénergide; adultes, ils ne se composent pas, comme les véritables Protozoaires, d'énergides équipotentielles, mais bien de deux sortes de constituants aux fonctions et aux destinées différentes.

Autrement dit, on est désormais certain que les Myxosporidies, et vraisemblablement toutes les Cnidosporidies, ne répondent pas à la définition classique des Protozoaires. Elles concrétisent un stade plus avancé de l'évolution, ayant atteint un état d'incontestable différenciation cellulaire. Elles se sont évadées du « cadre unicellulaire » dans lequel demeurent enfermés les Protozoaires, même les plus riches en organites spécialisés.

Elles ne sont pourtant point des Métazoaires, car ceux-ci sont caractérisés non seulement par la multiplicité et la diversité de leurs cellules, mais par leur mode de reproduction sexuée qui s'opère toujours par le moyen de spermatozoïdes, construits sur un plan invariable, et d'œufs.

Sans anticiper sur nos publications à venir, nous dirons qu'au cours de leur reproduction sexuée, les Myxosporidies ne font pas appel à des gamètes, non morphologiquement dissemblables et que leur dissémination par spores accuse leur séparation d'avec les Métazoaires.

Il est vraisemblable que les Cnidosporidies se sont formées à partir de Protozoaires peut-être déjà parasites, qui se sont engagés dans la voie de la différenciation cellulaire, mais selon un processus distinct de celui qui a donné naissance aux Métazoaires. Très vraisemblablement Cnidosporidies et Métazoaires ont pour souches originelles des groupes différents de Protozoaires.

Les Cnidosporidies constituent donc un phylum autonome où s'ébauche la différenciation cellulaire mais qui, très tôt, s'est arrêté dans son évolution, peut-être à cause de son parasitisme. Systématiquement, elles ont la valeur d'un embranchement. Elles apportent un nouvel exemple de la complexité de l'évolution à tous les degrés de l'échelle zoologique. Elles montrent que des tendances évolutives, grossièrement parallèles, se sont manifestées dans des groupes zoologiques distincts et ont abouti à des états analogues. Bien que très inégalement adaptés, les produits de ces évolutions ont connu le succès puisque leurs descendants ont persisté jusqu'à nous.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris*, 6e.)

PLANCHE I.

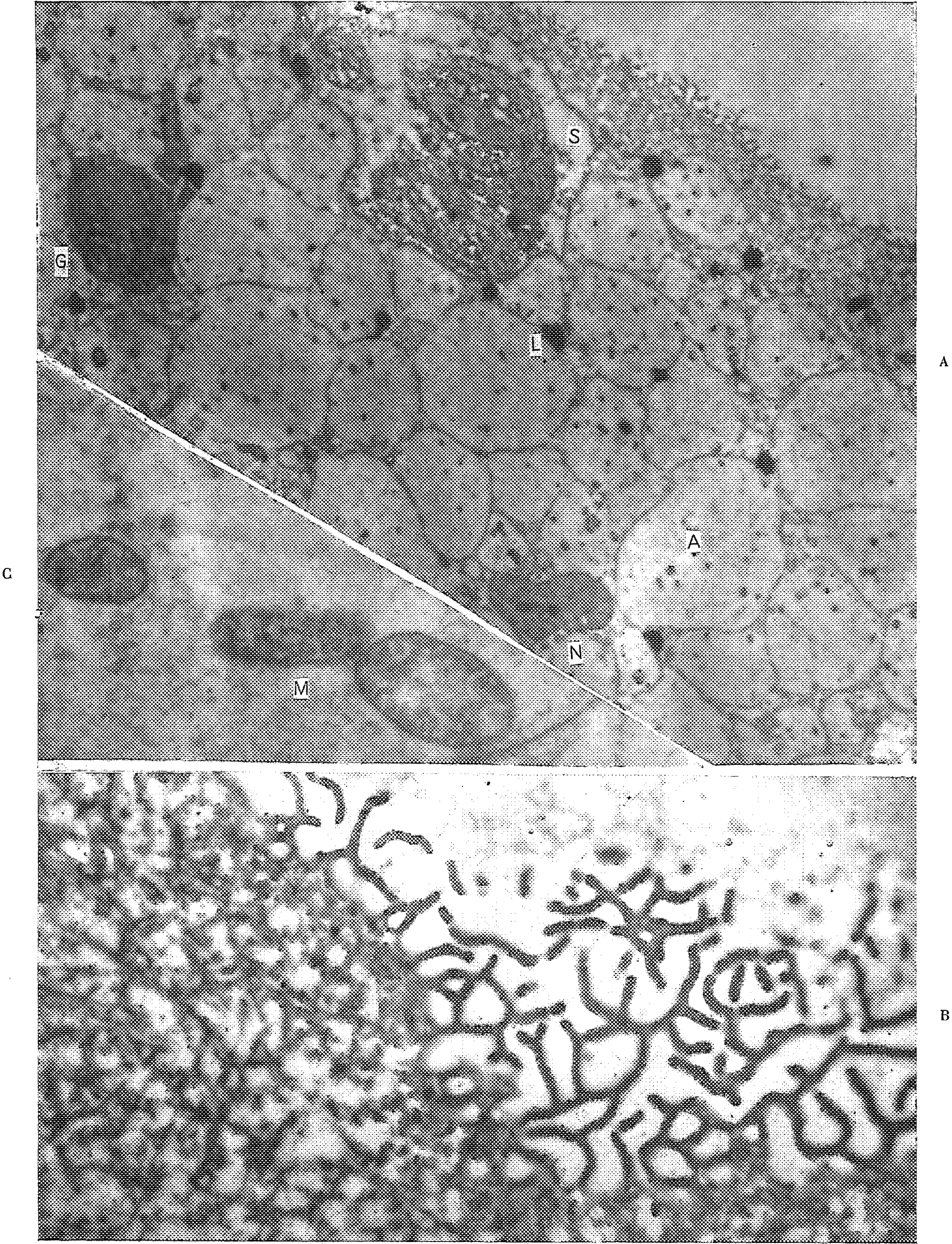
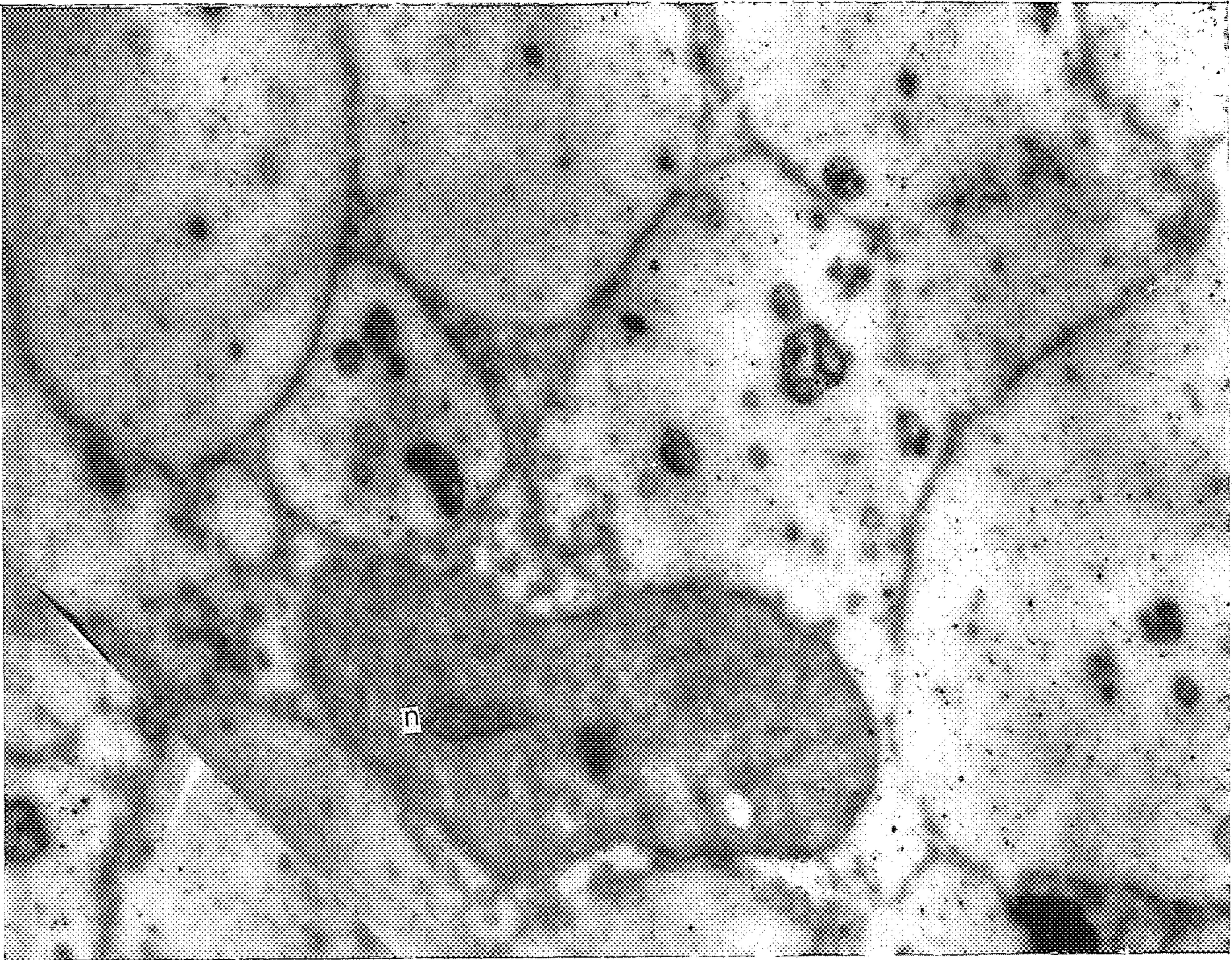
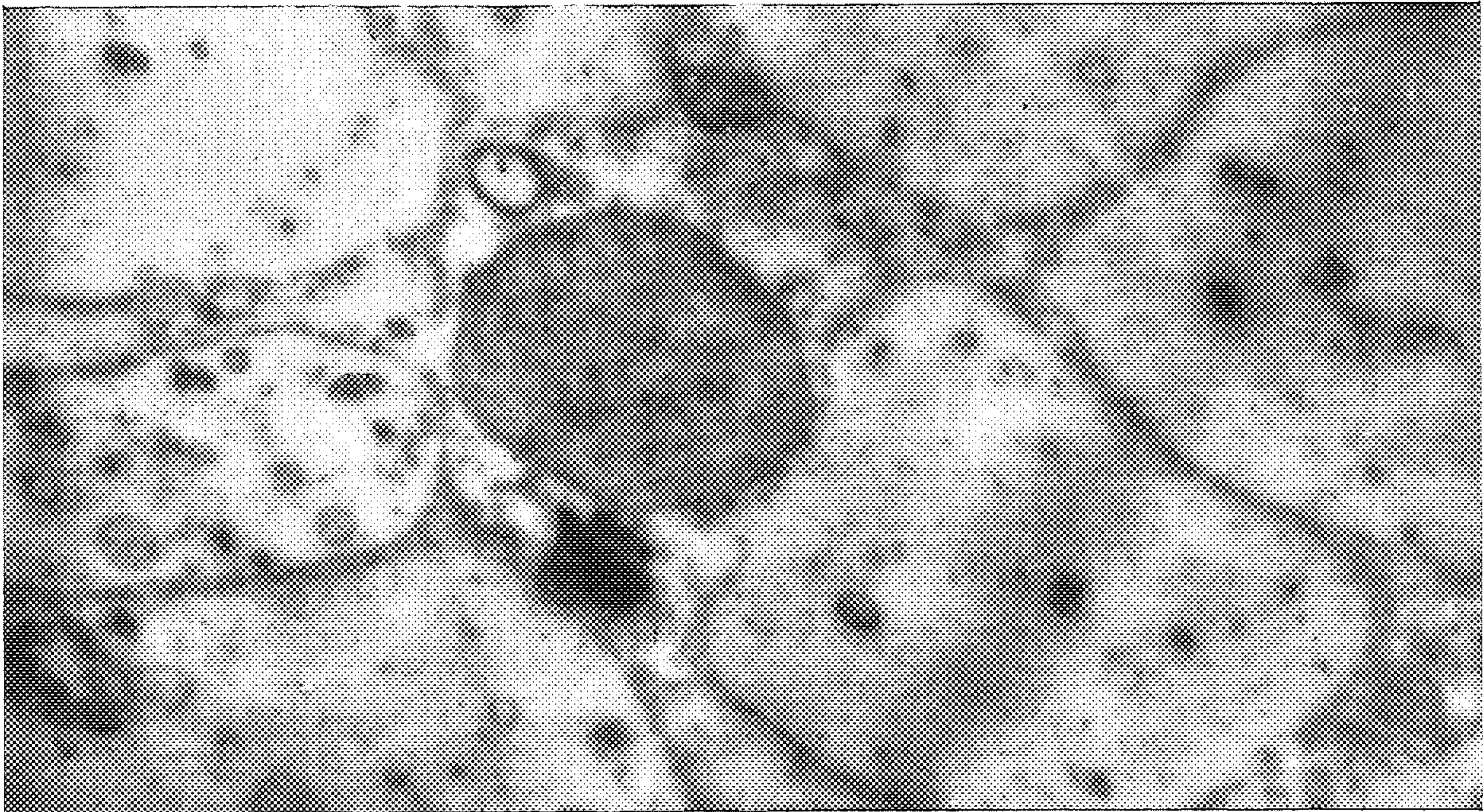


PLANCHE II.

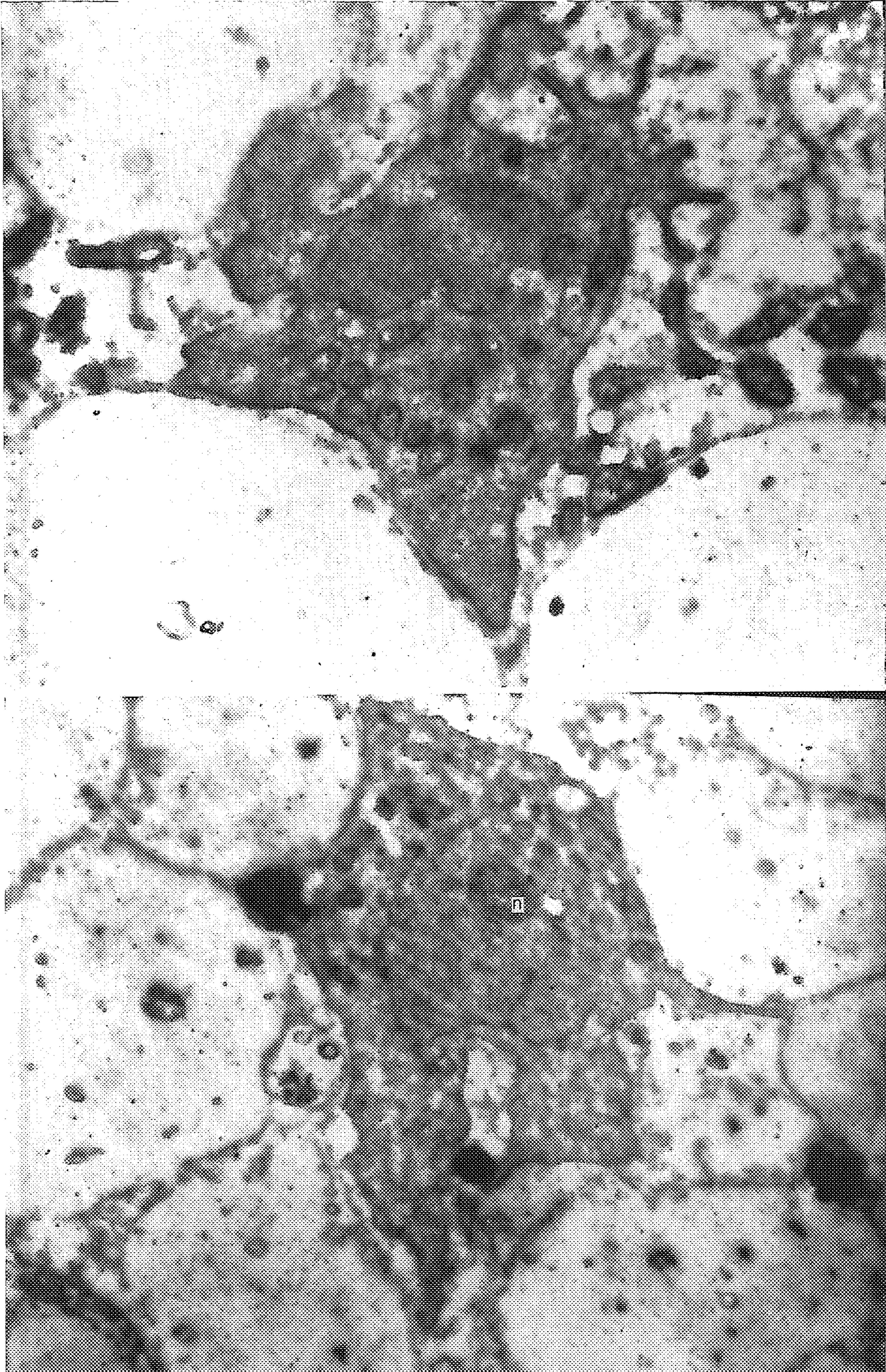


A



B

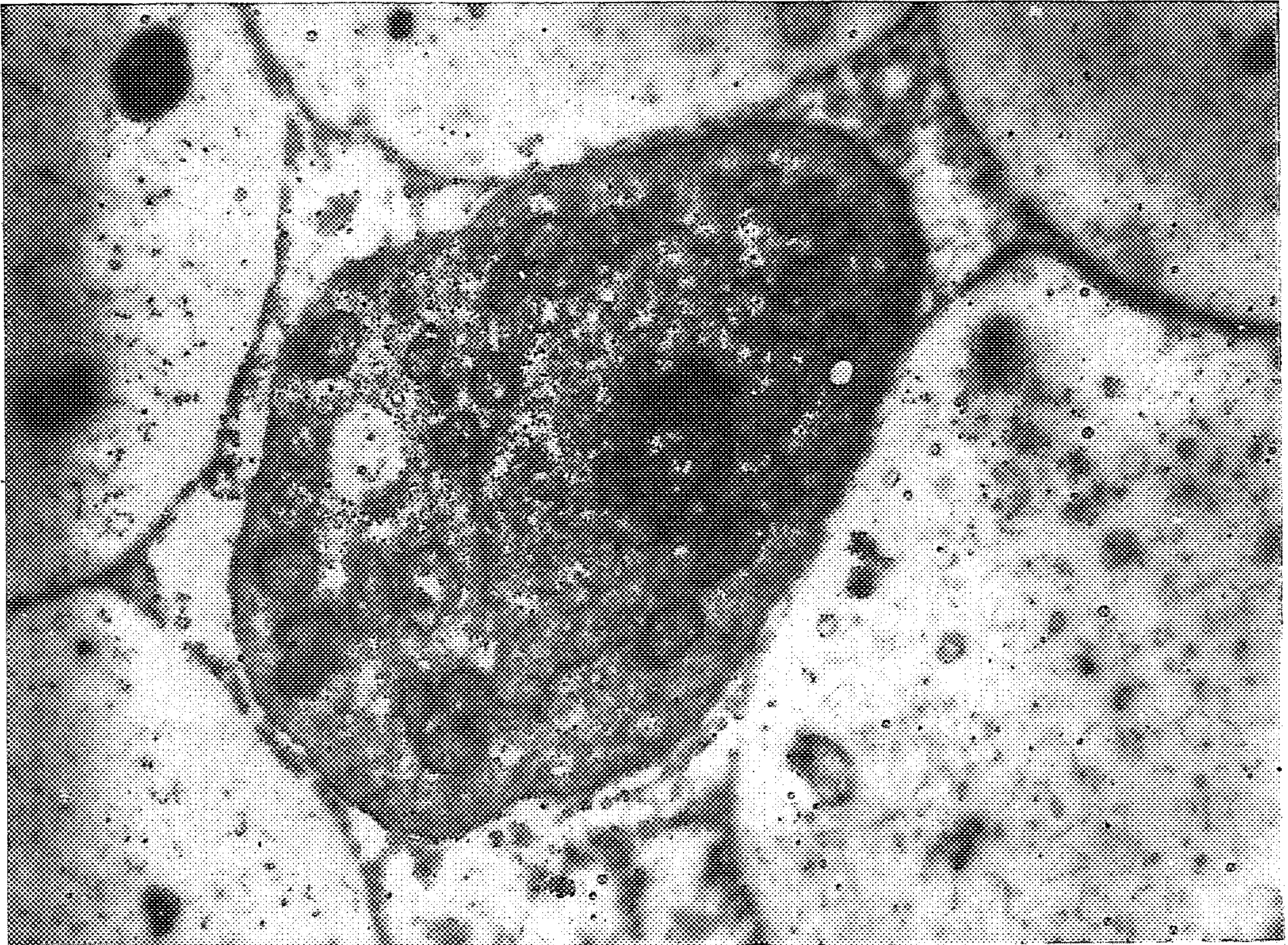
PLANCHE III.



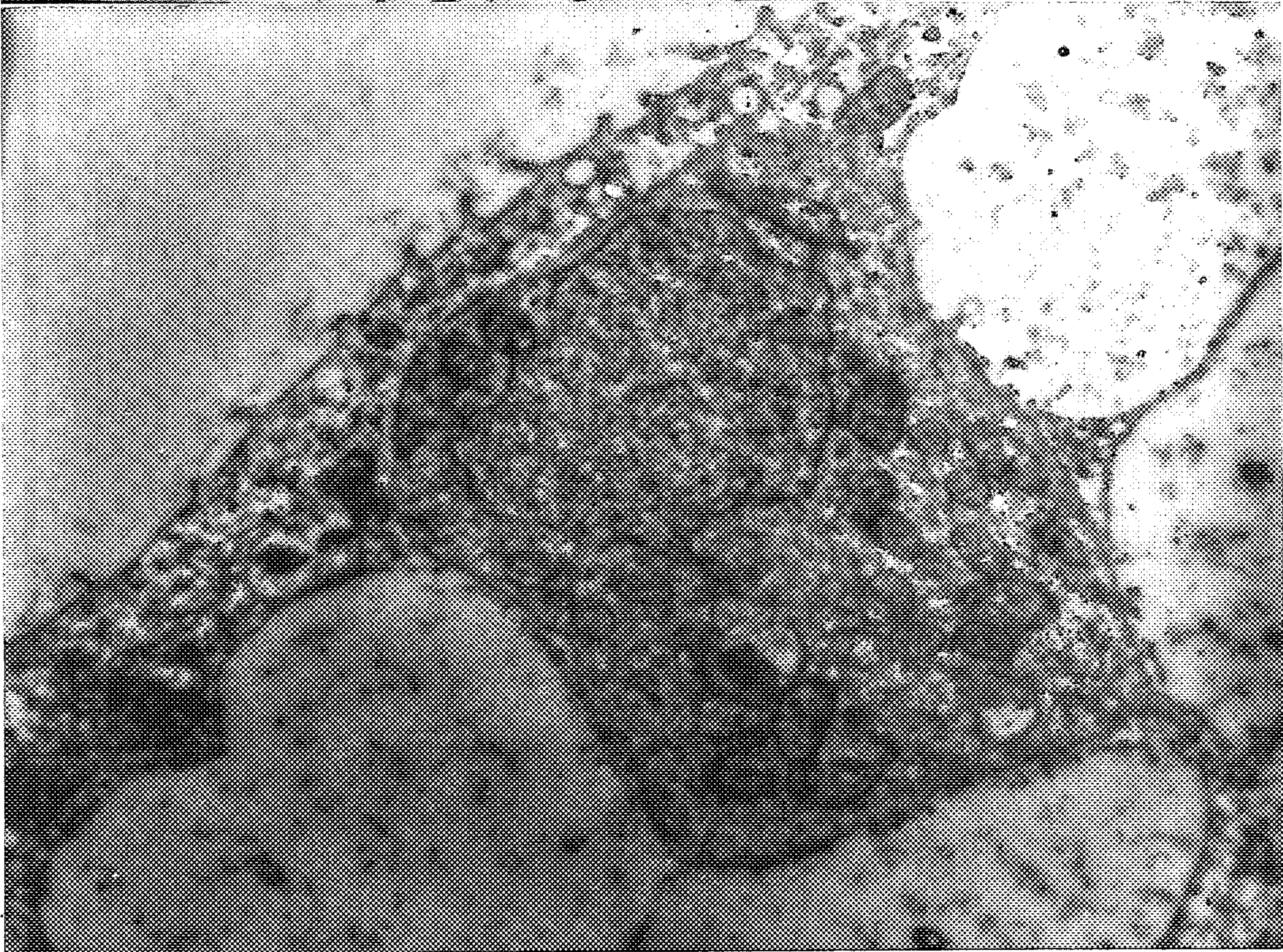
A

B

PLANCHE IV.



A

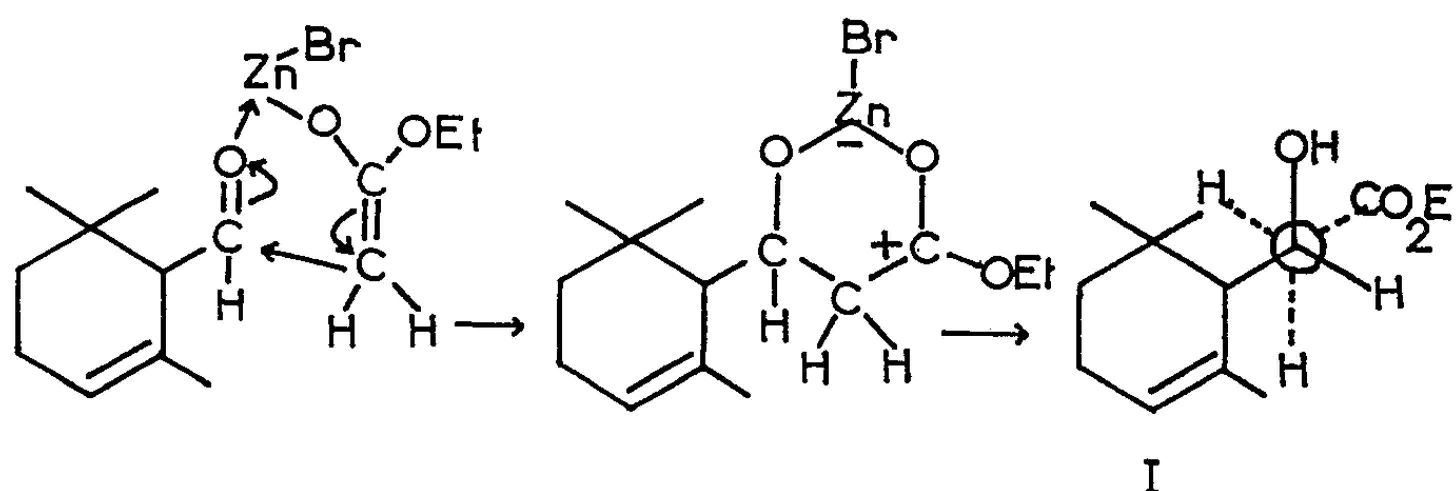


B

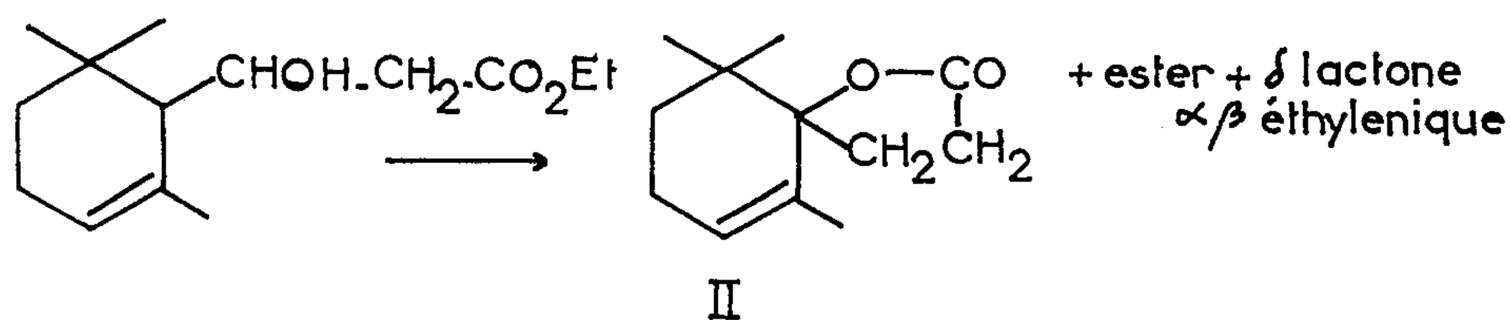
CHIMIE ORGANIQUE. — *La réaction de Réformatsky sur les cyclocitrals.* Note (*) de M. **Max Mousseron**, Mme **Magdeleine Mousseron-Canet** et M. **Joseph Neyrolles.**

La déshydratation des alcools-esters formés dans la réaction de Réformatsky sur les cyclocitrals se caractérise par la nette prépondérance des produits de forme rétro sur les produits α, β-éthyléniques, en particulier lorsque la réaction est effectuée avec l'α-bromopropionate de méthyle,

L'addition de l'énolbromozincique ([1]) du bromacétate d'éthyle à l'α-cyclocitral n'introduit aucune possibilité de stéréoisométrie ([2]).



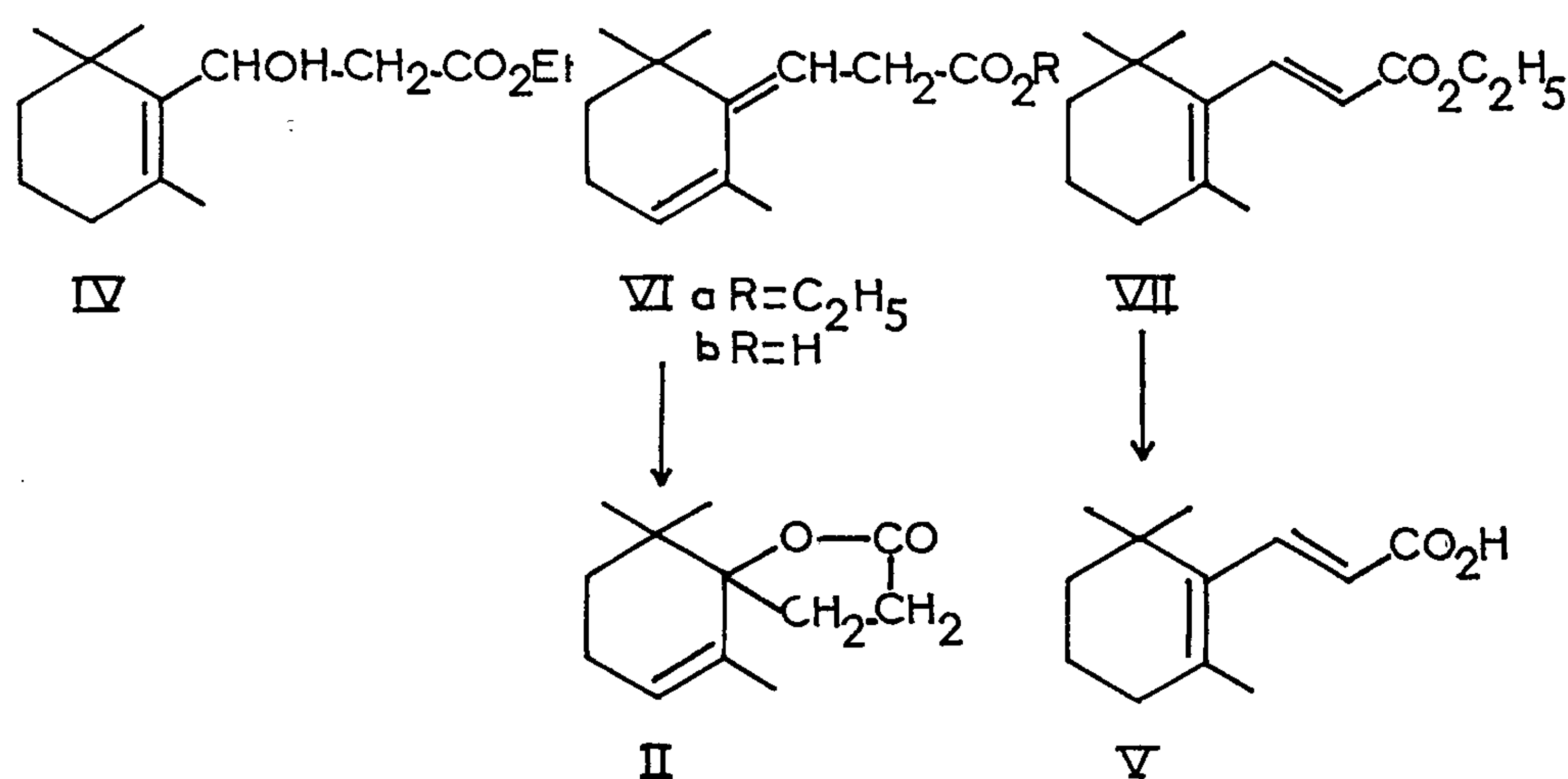
L'alcool-ester (I) $É_{0,1}$ 120° ($C_{14}H_{24}O_3$, calculé %, C 69,96; H 10,07; trouvé %, C 69,88; H 10,00) est chauffé avec SO_4KH; le mélange obtenu par déshydratation absorbe faiblement avec un sommet très aplati à 216 mμ, ε = 4 000 et un autre à 275 mμ, ε = 1500. Ces valeurs très faibles de ε sont dues à une assez forte proportion de γ-lactone saturée contenue dans le mélange C=O, 5,63 μ. Une bande large à 5,78 μ qui peut correspondre à une δ-lactone α, β-éthylénique ou un ester, est également observée.



La saponification de ce mélange permet d'isoler (II) dans les produits neutres F 63°, C = O, 5,62 μ, $C_{12}H_{18}O_2$, calculé %, C 74,18; H 9,34; trouvé %, C 74,12; H 9,30. Les eaux de cristallisation contiennent une δ-lactone liquide α, β-éthylénique (III) purifiée par chromatographie sur alumine neutre C = O, 5,76μ ; λ_{max} 218 mμ, ε = 9 000. La partie acide régénérée de sa solution sodique donne un acide λ_{max} 275 mμ, ε = 10 200 qui se lactonise intégralement en (III) par l'acide formique.

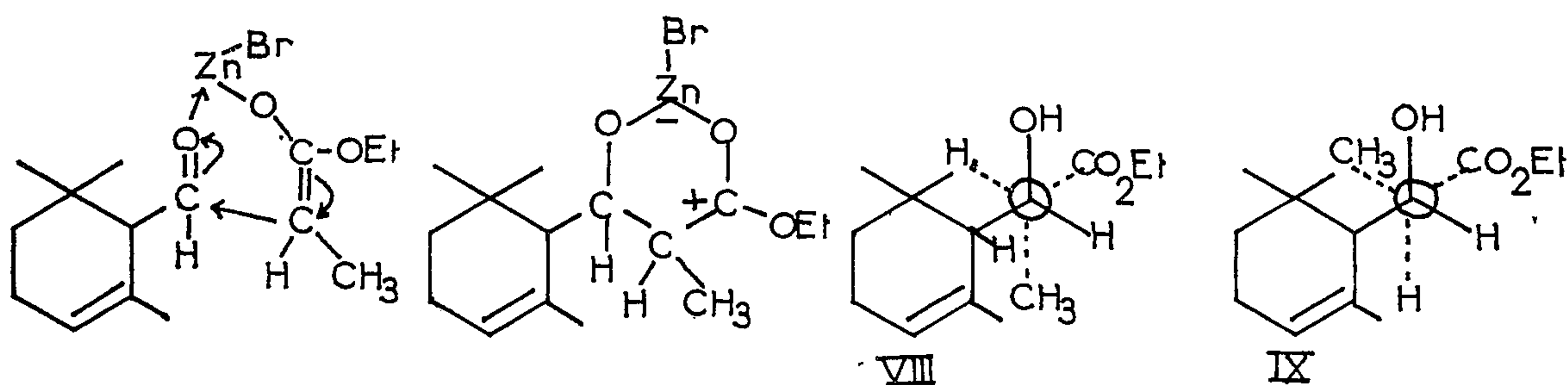
Le β-cyclocitral donne avec le bromacétate d'éthyle, l'alcool-ester (IV), $C_{14}H_{24}O_3$, calculé %, C 69,96; H 10,07; trouvé %, C 70,05; H 10,17.

La déshydratation de (IV) sur SO_4KH est rapidement effectuée au cours du chauffage en raison de sa nature allylique. Les produits de déshydratation semblent appartenir à deux types : d'une part les produits rétro, γ-lactone (II) F 63°, ester (VI *a*) λ_{max} 234 mμ, $\varepsilon = 6\,000$ formés au cours d'un processus de déshydratation allylique, d'autre part un ester diénique entièrement conjugué (VII) λ_{max} 273 mμ, $\varepsilon = 5\,000$. La saponification a permis d'isoler la γ-lactone saturée (II) dans les produits neutres. Dans les parties acides, la cristallisation fractionnée conduit à deux acides (VI*b*) et (V). L'acide liquide (VI*b*) λ_{max} 233 mμ, $\varepsilon = 9\,000$ est lactonisé en (II) par l'acide formique. L'acide cristallisé (V) F 109°, λ_{max} 280 mμ, $\varepsilon = 12\,000$ est identique à l'acide β-cyclocitrylidène acétique trans obtenu dans la réaction haloforme sur la β-ionone ([3]).



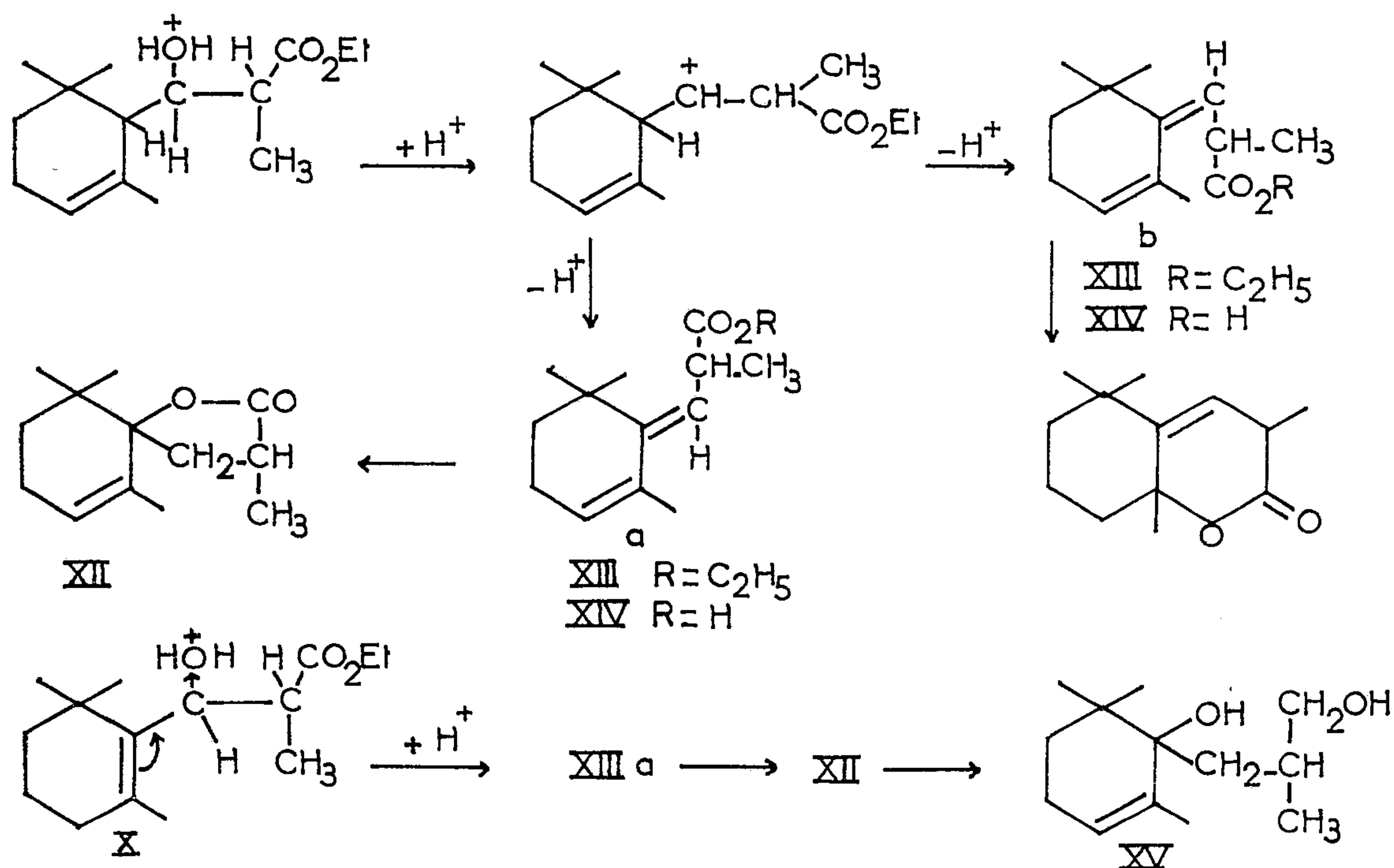
Les esters-alcools formés à partir de l'α et du β-cyclocitral se déshydratent pour donner des produits partiellement identiques de type rétro. Les structures des esters α, β-éthyléniques diffèrent : elle est cis pour l'acide éthylénique provenant de la forme α et trans pour celui provenant de l'isomère β.

Dans le cas de l'α-bromopropionate d'éthyle, l'introduction du groupe méthyle va créer une stéréoisomérie particulière pour l'énolbromozincique dépendante de l'addition la plus favorable sur le carbonyle ([2]) : l'attaque du groupe électrophile (aldéhyde) devant se faire du côté le moins substitué de l'énol bromozincique, donnant (VIII).

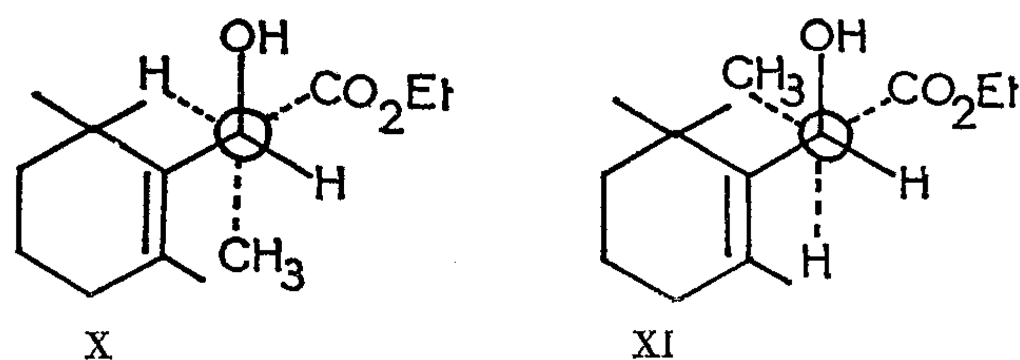


Une attaque inverse de l'énolbromozincique conduirait à l'isomère (IX).

L'alcool-ester (VIII), $C_{15}H_{26}O_3$, calculé %, C 70,83; H 10,30; trouvé %, C 70,79; H 10,27, est déshydraté par chauffage sur SO_4KH et conduit à un mélange de γ-lactone, $C_{13}H_{20}O_2$, calculé %, C 76,42; H 9,87, et d'ester $C_{15}H_{24}O_2$, calculé %, C 77,53; H 10,41; trouvé %, C 77,01; H 10,19. C = O, γ-lactone 5,63 μ ; C = O ester à 5,77 μ, λ_{max} 234 mμ, ε = 5 000. La saponification permet d'isoler la γ-lactone (XII) pure dans les produits neutres : trouvé %, C 76,24; H 9,78; C = O, 5,63 μ. L'acide (XIV) est régénéré de la solution alcaline $É_{0,4}$ 112°; $C_{13}H_{20}O_2$, calculé %, C 76,42; H 9,87; trouvé %, C 76,31; H 9,81; C = O, 5,85 μ; λ_{max} 233 mμ, ε = 7 000. Après plusieurs cristallisations on retire un ester *p*-bromophénacylique F 111°. L'ensemble de cet acide (XIV *a*, *b*) a été lactonisé par l'acide formique en un mélange de γ et de δ-lactone riche en forme γ, C = O, 5,63 et 5,79 μ. La γ-lactone est identique à (XII) : elle est réduite par $AlLiH_4$ en glycol (XV), F 79°, $C_{13}H_{24}O_2$, calculé %, C 73,53; H 11,39; trouvé %, C 73,48; H 11,22.



Dans le cas du β-cyclocitral les exigences stériques sont les mêmes et l'on peut considérer l'isomère (X) comme s'étant formé de préférence à (XI).



La déshydratation de (X), $C_{15}H_{26}O_3$, calculé %, C 70,83; H 10,30; trouvé %, C 70,91; H 10,26; par chauffage avec SO_4KH est très rapide étant donné la nature allylique de l'alcool. Cette déshydratation s'effectue suivant un processus rétro, unique puisqu'on isole la γ-lactone (XII) à côté de l'ester (XIII *a*) qui après saponification en acide (XIV *a*) sera lactonisé en (XII). Dans cette série un seul produit rétro est obtenu qui ne conduit pas à une δ-lactone. Nous pensons que l'ester de forme β s'est déshydraté suivant un processus allylique; il semble normal d'admettre la production d'un ester rétro unique donnant une γ-lactone. L'ester de forme α ne donne pas lieu au cours de la déshydratation à un processus concerté avec migration de la double liaison : il peut s'agir d'un carbonium réel conduisant à des esters rétro de stéricité non déterminée expliquant la formation de δ et γ-lactones.

Provenant de l'α-bromopropionate d'éthyle les esters-alcools formés à partir de l'α et du β-cyclocitral conduisent à des produits de déshydratation sensiblement identiques et de forme entièrement rétro; le processus est de type probablement concerté pour l'alcool allylique.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) ZIMMERMAN et TRAXLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1920.

(2) MOUSSERON, MOUSSERON-CANET et NEYROLLES, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 132 et 1446.

(3) TRIBOLET et SCHINZ, *Helv. Chim. Acta*, 1954, p. 1798.

(*École Nationale supérieure de Chimie, Montpellier.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur le problème de Dirichlet pour l'équation elliptique réduite la plus générale, à second membre analytique.* Note (*) de M. **René Gouyon**, transmise par M. Henri Villat.

On étend ici les résultats d'une Note précédente (1), suivant les méthodes de Poincaré et Picard, au problème

$$(S_\lambda) \qquad \Delta U = \lambda\Phi\left(M, U, \overrightarrow{\text{grad}}\, U\right); \qquad U^* = \lambda\Psi(s).$$

On explicite les approximations successives et l'on forme un minorant du rayon de validité, améliorant par là les théorèmes d'existence énumérés, par exemple par (2).

Notations et hypothèses. — Outre les notations de (1), on pose, avec $D' = D \cup C$:

$$\Phi\left(M, U, \overrightarrow{\text{grad}}\, U\right) = \sum_{(i \geqq 0, j \geqq 0; k \geqq 0)} \alpha_{ijk} U^i (U'_x)^j (U'_y)^k$$

absolument et uniformément convergent sur $M \in D'$:

$$(1) \qquad |U| < R_1; \qquad |U'_x| < R_2; \qquad |U'_y| < R_3;$$

α_{ijk}, fonctions données de M, satisfaisant sur D' à une même condition de Hölder : $|\alpha_{ijk}(M) - \alpha_{ijk}(M')| \leqq \omega\,(MM')^\nu$, $\omega = \text{Cte}$;

$U \in C_1$ si U, U'_x, U'_y sont continus sur D';

$U \in C_2$ si, de plus, (1) est vérifié;

$f \in \mathcal{H}$ si f satisfait sur D' à une condition de Hölder.

On cherche, dans la classe C_2, les solutions de (S_λ), analytiques en λ.

1. Elles vérifient le système suivant, où V désigne la fonction harmonique sur D, continue sur D' et réduite à $\Psi(s)$ sur C :

$$(S'_\lambda) \qquad U \in C_2; \qquad U(M) = -\frac{\lambda}{2\pi}\iint_{\mathcal{D}} G(M, P)\, f(P)\, d\sigma + \lambda V(M),$$

étant posé

$$f(M) = \Phi\left[M, U(M), \overrightarrow{\text{grad}}\, U(M)\right].$$

Réciproquement, une solution de (S'_λ) vérifie S_λ si $f \in \mathcal{H}$.

2. Cherchons pour (S'_λ) les solutions $U = \sum_{n \geqq 1} \lambda^n U_n$, telles que :

1° pour tout n, $U_n \in C_1$;

2° la série des $\lambda^n U_n$ et celles des dérivées en x et y convergent absolument et uniformément sur D' dans un certain rayon $R > 0$ en λ;

3° Dans un certain autre rayon $\rho \leqq R$, $\sum_{n \geqq 1} \lambda^n U_n \in C_2$.

Supposant ces conditions remplies, on a, pour $|\lambda| < R$:

$$U^i = \sum_{I \geqq i} \lambda^I S_I^i(U); \qquad (U'_x)^j = \sum_{J \geqq j} \lambda^J S_J^j(U'_x); \qquad (U'_y)^k = \sum_{K \geqq k} \lambda^K S_K^k(U'_y),$$

d'où

$$U^i (U'_x)^j (U'_y)^k = \sum_{n \geqq i+j+k} \lambda^n \sigma_n^{ijk},$$

étant successivement posé

$$S_I^i(U) = \sum_{q_1+q_2+\ldots q_i = I} U_{q_1} \ldots U_{q_i} \qquad (\text{avec } S_0^0 = 1 \text{ et si } I > 0,\ S_I^0 = 0),$$

$$\sigma_n^{ijk} = \sum_{I+J+K=n} S_I^i(U)\, S_J^j(U'_x)\, S_K^k(U'_y).$$

Il s'ensuit, pour $|\lambda| < \rho$:

$$f(M) = \alpha_{000}(M) + \sum_{n \geqq 1} \lambda^n \Phi_n(M), \qquad \text{avec} \quad \Phi_n = \sum_{(1 \leqq i+j+k \leqq n)} \alpha_{ijk} \sigma_n^{ijk},$$

d'où, en portant dans (S'_λ) :

$$U_1 = -\frac{1}{2\pi} \iint_{\varpi} G(M, P)\, \alpha_{000}(P)\, d\sigma + V; \qquad U_{n+1} = -\frac{1}{2\pi} \iint_{\varpi} G(M, P)\, \Phi_n(P)\, d\sigma, \qquad \ldots$$

qui, explicitant formellement la solution, prouve déjà son unicité si elle existe.

3. Elle résout effectivement (S'_λ) si elle vérifie 1°, 2°, 3°.

1° L'appartenance $U_{n+1} \in C_1$ résulte de la continuité de Φ_n; donc, de celle des α_{ijk} et des appartenances $U_q \in C_1$ pour $q \leqq n$. Finalement, 1° est assuré par la seule continuité des α_{ijk}.

2° Admettons pour tout $q \leqq n$, sur D', les majorations

$$(\text{H}) \quad |U_q| < a\mu_q; \qquad |(U_q)'_x| < b\mu_q; \qquad |(U_q)'_y| \leqq c\mu_q, \qquad \text{avec} \quad \mu_q = \frac{K_1^q}{5q^2}$$

$(a, b, c, K_1$, constantes $> 0)$. Il s'ensuit, pour $I + J + K = n$:

$$|S_I^i(U)| \leqq a^i \mu_I; \qquad |S_J^j(U'_x)| \leqq b^j \mu_J; \qquad |S_K^k(U'_y)| \leqq c^k \mu_K \qquad \text{d'où} \qquad |\sigma_n^{ijk}| \leqq a^i b^j c^k \mu_n.$$

Finalement (sur D', pour tout $n \geqq 1$) :

$$|\Phi_n| \leqq \mu_n \varphi(a, b, c), \qquad \text{étant posé :} \quad \varphi(a, b, c) = \sum_{i+j+k \geqq 1} a^i b^j c^k \sup_{\varpi} |\alpha_{ijk}|$$

(convergent si $a < R_1$, $b < R_2$, $c < R_3$). Si donc on pose

$$2\pi h_1 = \sup_{\varpi} \iint_{\varpi} G\, d\sigma; \qquad 2\pi h_2 = \sup_{\varpi} \iint_{\varpi} |G'_x|\, d\sigma; \qquad 2\pi h_3 = \sup_{\varpi} \iint_{\varpi} |G'_y|\, d\sigma,$$

les majorations (H) impliquent les suivantes :

$$|U_{n+1}| < h_1 \mu_n \varphi(a, b, c); \qquad |(U_{n+1})'_x| < h_2 \mu_n \varphi(a, b, c); \qquad |(U_{n+1})'_y| \leqq h_3 \mu_n \varphi(a, b, c),$$

en sorte qu'elles seront respectées à tout rang si l'on a

$$a < R_1; \qquad b < R_2; \qquad c < R_3;$$
$$h_1 \varphi(a, b, c) \leqq 4aK_1; \qquad h_2 \varphi(a, b, c) \leqq 4bK_1; \qquad h_3 \varphi(a, b, c) \leqq 4cK_1;$$
$$aK_1 \geqq 5 \sup_{\varpi} |U_1|; \qquad bK_1 \geqq 5 \sup_{\varpi} |(U'_1)'_x|; \qquad cK_1 \geqq 5 \sup_{\varpi} |(U_1)'_y|,$$

On peut assurer toutes ces conditions, par exemple, en choisissant arbitrairement $a < R_1$, $b < R_2$, $c < R_3$ et prenant K_1 assez grand : 2° est alors assuré sur $|\lambda| < R < 1/K_1$.

3° Pour tout $|\lambda| < 1/K_1$, on a

$$\sum_{n \geqq 1} |\lambda|^n \mu_n < \sum_{n \geqq 1} \frac{1}{5n^2} < \frac{2}{5} < 1,$$

d'où

$$\left|\sum \lambda^n U_n\right| < a < R_1; \qquad \left|\sum \lambda^n (U_n)'_x\right| < b < R_2; \qquad \left|\sum \lambda^n (U_n)'_y\right| < c < R_3.$$

La condition 3° ne restreint donc pas le rayon de validité : *sous la seule hypothèse de continuité des α_{ijk}, la solution formelle résout* (S'_λ) *sur* $|\lambda| < 1/K_1$.

4. Enfin, elle résout le problème initial (S_λ) si $f \in \mathcal{H}$: on peut vérifier ce fait *dans le même rayon en* $|\lambda|$ à partir de l'hypothèse, plus précise, selon laquelle les α_{ijk} satisfont à une même condition de Hölder.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(¹) R. Gouyon, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 26.

(²) C. Miranda, *Equazioni alle derivate parziali di tipo ellittico*, Springer Verlag, Berlin.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la déformation des structures complexes.* Note de M. **Kilambi Srinivasacharyulu**, présentée par M. René Garnier.

1. Une famille différentiable de variétés complexes compactes $\{ V_t/t \in B \}$ est un espace fibré différentiable $\mathcal{V}$ de fibres V_t et de base B, une variété connexe. Nous disons que W est une déformation de V si W et V sont des fibres d'une même famille différentiable. Dans une famille $\{ V_t/t \in B \}$, si une fibre V_{t_0} est une variété kählérienne, alors il existe un voisinage U de t_0 tel que chaque fibre V_t, $t \in U$ soit encore kählérienne ([1]). Donc, si V_{t_0} est un tore de dimension n, on a $\dim H^0 (V_{t_0}, \Theta_0) = n$, et par suite $\dim H^0 (V_t, \Theta_t) = n$ d'après Grauert ([2]); autrement dit, V_t est une variété kählérienne parallélisable. On montrera que c'est un tore et l'on a [*cf.* ([3])] :

Théorème 1. — *Soit* $\mathcal{V}$ *une famille différentiable de structures complexes sur* $B = \{ t \mid -1 < t < 1 \}$. *Si pour* $t > 0$, *chaque fibre* V_t *est un tore de dimension n, alors* V_0 *est encore un tore de dimension n.* [Pour le cas $n = 2$, *voir* ([1]).]

Démonstration. — Puisque $\dim H^0 (V_t, \Theta_t) = n$ pour $t > 0$, d'après le principe de semi-continuité ([1]), $\dim H^0 (V_0, \Theta_0) = n$, c'est-à-dire V_0 est complexe parallélisable. Donc V_0 est une G-variété au sens de A. Weil ([4]); le revêtement universel de V_0 s'identifie avec un groupe de Lie complexe G (groupe des automorphismes d'un parallélisme complexe de revêtement universel de V) et $V_0 = G/\Gamma$, Γ étant le groupe fondamental de V_0. Soit h le nombre des formes linéaires holomorphes fermées linéairement indépendantes (on voit qu'une telle forme est compatible avec le parallélisme); on a $h = \dim H^1_{\bar{a}} (V_0) = \dim H^1 (\mathcal{G})$, $\mathcal{G}$ étant l'algèbre de Lie de G. Mais on sait que $H^1 (\mathcal{G}) = \mathcal{G}/[\mathcal{G}, \mathcal{G}]$ donc $\dim H^1 (\mathcal{G}) = \dim \mathcal{G}/[\mathcal{G}, \mathcal{G}] \leq n$. D'autre part, un raisonnement analogue à celui de Kodaira et Spencer ([1]) montre que $h \geq n$, donc $h = n$ et si $\omega_1, \ldots, \omega_n$ sont des 1-formes holomorphes fermées, la métrique définie par $ds^2 = \sum_i \omega_i \bar{\omega}_i$ est une métrique kählérienne puisque la 2-forme associée $\Omega = i/n \sum_i \omega_i \wedge \bar{\omega}_i$ est fermée. D'autre part, le groupe G est abélien car $\dim \mathcal{G}/[\mathcal{G}, \mathcal{G}] = n$. Donc V_0 est un tore de dimension n.

Corollaire. — *Toute déformation d'un tore de dimension n est un tore de dimension n.*

2. Soit G un groupe de Lie complexe et soit P un espace fibré principal de groupe structural G, de base B, une variété complexe de projection p sur B. Soit ω une forme de connexion ([5]), c'est-à-dire une forme de degré 1 sur P à valeurs dans $\mathcal{G}$, algèbre de Lie de G, telle que : (i) $\omega (ya) = a$ pour tout $y \in P$ et tout $a \in \mathcal{G}$; (ii) $\omega (vh) = h^{-1} \omega(v) h$ pour tout $h \in G$ et

tout vecteur v de P. Il existe alors sur P une seule structure presque complexe I_ω définie par $(I_\omega v) = i\omega(v)$ et $pI_\omega(v) = Ip(v)$ (où I désigne le tenseur définissant la structure complexe de B). Alors ω est une forme de type (1, 0) et la projection p de P sur B est une application presque complexe (6). Soit Ω la forme de courbure $d\omega + [\omega, \omega]$; on a

LEMME. — *Si* G *est un groupe abélien, alors pour toute connexion* ω *sur* P, *la structure* I_ω *est intégrable de manière telle que* ω *soit holomorphe si et seulement si l'obstruction topologique de* P *dans* $H^2(B, C^n)$ *soit une classe de cohomologie de type* (2, 0) *définie par la forme de courbure.*

Soient ω_0 et ω_1 deux formes de connexions sur P; alors $\omega_t = t\omega_1 + (1-t)\omega_0$ est une connexion et si D_0 désigne la différentiation covariante par rapport à ω_0, on a

$$\text{(i)} \qquad \Omega_t = \Omega_0 - t\,D_0(\omega_0 - \omega_1) + \frac{t^2}{2[\omega_0 - \omega_1, \omega_0 - \omega_1]},$$

$$\text{(ii)} \qquad D_0\omega_1 = d\omega_1 + [\omega_0, \omega_1].$$

THÉORÈME 2. — *Soient* G *un groupe abélien complexe et* P *un espace fibré principal différentiable de groupe structural* G *et de base* B *complexe. Si* I_0 *et* I_1 *sont les tenseurs définissant deux structures complexes sur* P, *compatibles avec la fibration, alors il existe une homotopie* I_t *différentiable telle que pour chaque* t, I_t *soit le tenseur définissant une structure complexe sur* P.

Démonstration. — On choisit des formes ω_0 et ω_1 sur P telles que $I_0 = I_{\omega_0}$ et $I_1 = I_{\omega_1}$ et l'on prend pour I_t la structure presque complexe définie par ω_t; on a $\Omega_t = \Omega_0 - t\,\Omega_0 - t\Omega_1$ et donc Ω_t est une forme de type (2, 0).

Soit maintenant P un espace fibré principal holomorphe de fibre un tore T, de base B, une variété kählérienne; alors P est kahlérien si et seulement si dans P il existe une connexion holomorphe intégrable (7). Nous avons donc le

THÉORÈME 3. — *Soit* P *un espace fibré holomorphe principal de fibre un tore* T *et de base* B, *une variété kählérienne. Si* φ_0 *et* φ_1 *sont deux métriques kählériennes dans* P *compatibles avec la fibration, alors il existe une homotopie* φ_t *différentiable telle que pour chaque* t, φ_t *soit une métrique kählérienne dans* P.

(1) K. KODAIRA et D. SPENCER, *Ann. Math.*, 69, 1958, p. 328-466.
(2) H. GRAUERT, *Pub. math.*, n° 5, Institut des Hautes Études scientifiques, Paris.
(3) A. ANDREOTTI et W. STOLL, *Ann. Math.*, 2, 1960, p. 349.
(4) A. WEIL, *Ann. Math.*, 2, 1960, p. 369-384.
(5) C. EHRESMANN, *Colloque de Topologie*, Bruxelles, 1950, p. 29-55.
(6) J. L. KOSZUL et B. MALGRANGE, *Archiv. der Math.*, 9, 1958, p. 264.
(7) A. BLANCHARD, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 284.

STATISTIQUE. — *Estimation des observations par plusieurs moyennes.* Note de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. Maurice Fréchet

Dans une série de Notes précédentes [et particulièrement dans (1)] l'auteur s'est occupé de la description d'une série d'observations données dans les limites t_1, t_n par plusieurs moyennes valables dans tout cet intervalle. Ici il s'occupe du problème de plusieurs moyennes, posé autrement, à savoir de la description d'une série d'observations à l'aide des moyennes dont chacune ne se rapporte qu'à une partie de l'intervalle (t_1, t_n), mais s'y rapporte exclusivement.

1. *Notion de la disjonction des moyennes.* — Soit a_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$, une série donnée d'observations. Ici les données n'appartiennent qu'à des « points » isolés $t_1, t_2, \ldots, t_n$, qui peuvent représenter le temps, ou une des coordonnées spatiales, ou n'importe quel paramètre. Soit $f(t)$, une fonction donnée par l'observation continue, par exemple d'un thermographe ou d'un autre appareil enregistreur : ici $t_1 < t < t_n$. Dans ce qui suit, on considérera essentiellement le deuxième cas $[f(t)]$, cependant il n'y a aucune difficulté à transposer nos résultats pour le cas discontinu de a_i, *voir* (2). Soit (t_1, k), (k, t_n), un partage quelconque de l'intervalle fondamental (t_1, t_n). Trouver les moyennes dans ces parties, si k est déterminé d'avance, n'est pas un problème, mais un devoir d'écolier. Le vrai problème ne surgit qu'au moment où l'on ne sait d'avance rien sur la valeur de k; nous introduisons pour ce problème l'expression : *disjonction*, dans ce sens qu'il s'agit de déterminer k, et par conséquent les moyennes séparées (dans t_1, k et k, t_n) de telle façon que ces moyennes représentent les observations $f(t)$ le mieux possible. Ceci indique à son tour que certaines conditions d'extrémums doivent être satisfaites. On dira, peut-être, que ce problème de la disjonction d'une moyenne commune à deux sous-intervalles en deux moyennes propres à ceux-ci (et de la détermination de k) est également assez élémentaire. Elle n'est, il est vrai, pas extrêmement compliquée; cependant, elle n'a jamais été étudiée systématiquement, avant nos publications (2), et certains de nos résultats peuvent même surprendre. Mentionnons-en quelques-uns. Comme une remarque commune pour tout ce qui suit, indiquons que le problème en question peut être posé sous deux formes différentes : A, le cas où t_1 et t_n sont fixés, et B, le cas où ils sont indéterminés ou tendent vers l'infini.

2. *Invariance pratique des résultats de la disjonction.* — On connaît bien la diversité des moyennes (arithmétiques, médianes, géométriques ou autres) qu'on emploie en statistique et dans la théorie des probabilités et la diversité des valeurs numériques de ces moyennes calculées pour les mêmes observations $f(t)$. Ce fait incite à penser que les moyennes (sans préciser leur type) sont un instrument assez arbitraire de la description d'une fonction d'observation, étant donné, de plus, qu'il n'y a aucune raison théorique pour le choix de telle ou telle autre moyenne. Tout ce

qu'on peut faire c'est de se limiter à un domaine de moyennes pas trop bizarres. Le même fait pourrait aussi inciter à croire qu'il en sera de même pour les résultats de la disjonction, c'est-à-dire, pour la détermination de k. Cependant, on peut affirmer que, si *les valeurs numériques des moyennes peuvent différer beaucoup ou peu entre elles, les valeurs de k ne diffèrent toujours que très peu.* Ceci est ce qu'on peut appeler : l'invariance pratique des résultats de la disjonction. On dit « pratique » parce qu'il s'agit ici non pas d'une invariance absolue, mais d'une invariance approximative, décelable par une voie plutôt expérimentale.

Les deux types de moyennes les plus souvent appliqués sont la médiane et la moyenne arithmétique (issues, comme l'on admet usuellement de l'application des principes de minimum : de la somme des valeurs absolues des écarts et de la somme de leurs carrés). Montrons à quels résultats de la disjonction nous serons amenés en appliquant ces deux sortes de moyennes. Pour le premier groupe d'exemples, considérons le cas où la fonction $f(t)$ prend l'une des formes suivantes : t^s, où s est un nombre positif quelconque et l'intervalle fondamental est $(0, n)$. La moyenne médiane et la moyenne arithmétique prenant les valeurs : $n^s/2^s$ et n^s/s, la tâche sera de les disjoindre pour la description de t^s par deux moyennes correspondant à $(0, k)$ et (k, n). On cherchera donc les minimums des expressions :

Cas de la médiane :

$$\mathrm{I}_m = \int_0^k \left| \frac{k^s}{2^s} - \tau^s \right| d\tau + \int_k^n \left| \frac{(n+k)^s}{2^s} - \tau^s \right| d\tau \to \min,$$

d'où

$$k = \frac{n}{\left(-1 + \sqrt[s]{2^{s+1} - 1}\right)}.$$

Cas de la moyenne arithmétique :

$$\mathrm{I}_n = \int_0^k \left(\frac{1}{k} \int_0^k t^s \, dt - \tau^s \right)^2 d\tau + \int_k^n \left(\frac{1}{n-k} \int_k^n t^s \, dt - \tau^s \right)^2 d\tau \to \min,$$

d'où k est la racine de

$$n^{2s+1} - 2(s+1)n^{s+1}k^s + 2sn^s k^{s+1} + (2s+1)nk^{2s} - 2sk^{2s+1} = 0.$$

Les résultats numériques sont représentés sur le tableau :

s.	1.	2.	3.	4.		
$\mathrm{I}_m \to \min$........	$k = n.0,5000$	$k = n.0,6075$	$k = n.0,6821$	$k = n.0,7353$	...	$k = n.1,0000$
$\mathrm{I}_a \to \min$........	$k = n.0,5000$	$k = n.0,6404$	$k = n.0,72$	$k = n.0,76$	...	$k = n.1,0000$
% de différence...	0	3	4	2,5		0

[La différence est indiquée par rapport à tout l'intervalle, parce que c'est celle qui correspond à l'exactitude de l'observation; on ne peut pas augmenter l'exactitude pour des sous-intervalles de plus en plus raccourcis, comme c'est le cas pour (k, n)]. Pour le deuxième groupe d'exemples, tirés

de (²), utilisons la forme de sin t pour la fonction $f(t)$, en considérant différents cas de partage; voici le tableau :

Limites	(0,90°).	(— 90°, + 90°).	(0, k).
$I_m \to$ min. correspond à	35°	24°	154°
$I_a \to$ min. correspond à	37°,5	25°	144°
% de différence	3 (de 90°)	0,5 (de 180°)	7 (de 150°)

Remarques. — 1° I_m et I_a pour deux premières colonnes sont ici les mêmes que ci-dessus, mais t^s est évidemment remplacée par sin t; 2° (o, k) indique la possibilité, citée à la fin du paragraphe 1, d'une limite non fixée, I_m et I_a de cette colonne ont le multiplicateur $1/k$ devant l'intégrale qui a pu être omise dans les cas précédents à cause de sa constance; 3° la deuxième colonne correspond à la disjonction en *trois*, par exemple (— 90°, — 24°), (— 24°, + 24°), (24°, 90°).

Cependant ce qui est le plus important est, non pas ces résultats plutôt théoriques, mais les calculs avec les séries immédiatement tirées de l'observation. De nombreux exemples de ce genre [*voir* ()²] indiquent qu'il n'y a guère de différence dans la détermination de k pour I_m et I_a. Les autres hypothèses, par exemple celles de la forme : $\sqrt[m]{\int \rho(\tau)^m \, d\tau}$, ne nous amènent aussi pas trop loin des résultats cités dans les deux tableaux ci-dessus, si l'on n'adopte pas des valeurs de m introduisant des hypothèses pratiquement insensées.

3. *Les formules choisies pour les écarts et celles pour les moyennes, sont-elles indépendantes ou non ?* Reprenons les notations de (¹) et (²). Quand on n'a qu'un intervalle unique et, par conséquent, une moyenne unique, il est indiqué de croire que la formule déterminant la moyenne : $G[f(t)]$ découle de celle déterminant des écarts — $P[G(t), t]$, par exemple, — et d'une exigence de minimum : $P[G(t), t] \to$ min. Ainsi G est racine de $\partial P/\partial G = 0$. Cependant une telle détermination est pour le cas de plusieurs moyennes impossible. Déjà pour deux on aurait $P[G_1(t), G_2(t), t, t_1, t_n, k]$ et il faudra trois dérivées : $\partial P/\partial G_1 = 0$, $\partial P/\partial G_2 = 0$ et $\partial P/\partial k = 0$ pour déterminer deux formes de moyennes et la limite k de la disjonction. Ceci aura comme conséquence que G_1 dépendra non seulement des limites t_1 et k, mais aussi de t_n, limite qui lui est impropre, et *vice versa* pour G_2. Ainsi il est préférable de considérer les formes de G d'une part et de P de l'autre en tant que deux hypothèses *indépendantes* (²). Alors on peut déterminer la limite k départageant l'intervalle fondamental à partir d'une seule équation : $\partial P/\partial k = 0$ (comme ceci a été fait ci-dessus par les exemples cités) ne contenant ni équivoque, ni contradiction.

(¹) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1457.
(²) *J. Méc. Phys. Atm.*, n° 4, 1959, p. 149; *ibid.*, n° 4, 1960; *ibid.*, n° 1, 1961.

ÉLASTICITÉ. — *Sur une loi de seconde approximation régissant la déformation d'un sol horizontal sous l'action d'une charge répartie sur un segment de droite.* Note (*) de M. **Henry Favre**, présentée par M. Joseph Pérès.

La *loi de première approximation* $p = \alpha y$, où $y(x)$ désigne le déplacement vertical d'un point de la surface du sol, α une constante et $p(x)$ la charge par unité de longueur, présente l'avantage d'être simple, mais conduit souvent à des solutions non conformes à la réalité. C'est par exemple le cas de la figure 1, où p est constant le long d'un segment de longueur l. Les parties verticales AC et BD de la section de la surface du sol, prévues par cette loi, ne peuvent en effet exister, si la matière est supposée élastiquement déformable. Une expérience sommaire nous a d'ailleurs montré que, dans ce cas, la section est une ligne continue analogue à celle de la figure 2.

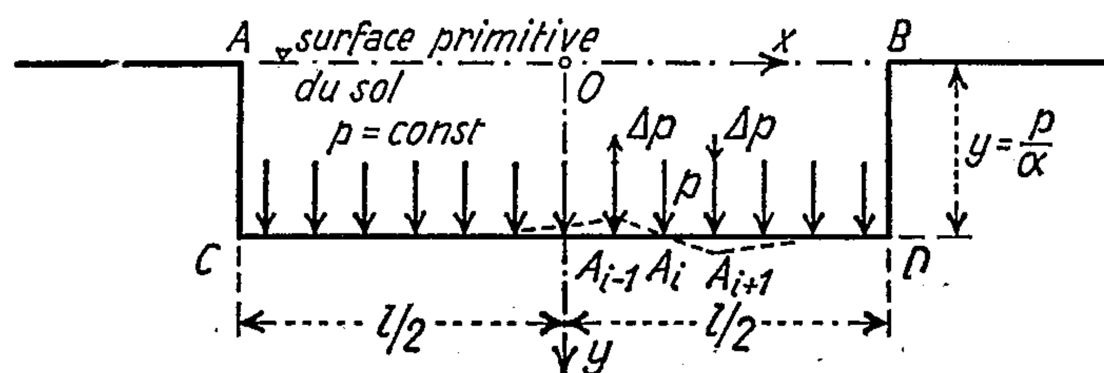


Fig. 1.

Cherchons, à la suite d'autres auteurs — Hetényi en particulier — une *loi de seconde approximation*, permettant de *serrer de plus près la réalité* et qui soit, en outre, exprimée par une formule *aussi simple que possible*, en vue des applications. Nous supposerons que les déplacements y soient des fonctions linéaires et homogènes des forces qui les engendrent. La charge $p(x)$ doit dépendre non seulement du déplacement du point d'abscisse x, mais de toute la courbe $y(x)$. Or, en vertu d'une propriété de la série de Taylor, cette courbe dépend des valeurs de $y(x)$, $y'(x)$, $y''(x)$, ... en ce point. On peut donc poser $p(x) = f(y, y', y'', \ldots)$, d'où, en développant en série de Maclaurin :

$$(1)\quad p(x) = f(0, 0, 0, \ldots) + \frac{\partial f}{\partial y} y + \frac{\partial f}{\partial y'} y' + \frac{\partial f}{\partial y''} y'' + \ldots + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} y^2 + 2\frac{\partial^2 f}{\partial y\,\partial y'} yy' + \ldots\right] + \ldots.$$

Mais $f(0, 0, 0, \ldots) = 0$, car si $y = y' = y'' = \ldots = 0$, on a nécessairement $p(x) \equiv 0$, le sol ne subissant aucune déformation. D'autre part, y et ses dérivées successives étant de petites quantités, on peut ne conserver que les termes linéaires, et même ne garder que les trois premiers, qui dépendent des principales caractéristiques y, y', y'' de la courbe, au voisinage du point considéré. En outre, il est facile de voir que *le coefficient*

de y' est nul. En effet, si y est constant dans un certain domaine $x_1 < x < x_2$, p le sera également, en vertu de (1). Ce serait par exemple le cas au voisinage du point O de la figure 1, si l était très grand. Considérons alors trois points voisins A_{i-1}, A_i, A_{i+1}, tels que $\overline{A_{i-1}A_i} = \overline{A_iA_{i+1}} = 1$ (l'unité de longueur étant choisie petite) et supposons qu'on augmente de Δp la charge p au point A_{i+1}, tandis qu'on diminue de la même quantité celle relative à A_{i-1}. La section de la surface du sol deviendra la ligne représentée par le trait interrompu de la figure 1. Par raison de symétrie, A_i aura la même position qu'avant et les trois points considérés seront encore alignés, mais le segment $A_{i-1}A_iA_{i+1}$ sera légèrement incliné. Comme p n'a pas changé au point A_i, on voit que l'existence de cette inclinaison, c'est-à-dire d'une valeur de $y' \neq 0$, n'entraîne pas de variation de $p(x)$, d'où $\partial f/\partial y' = 0$.

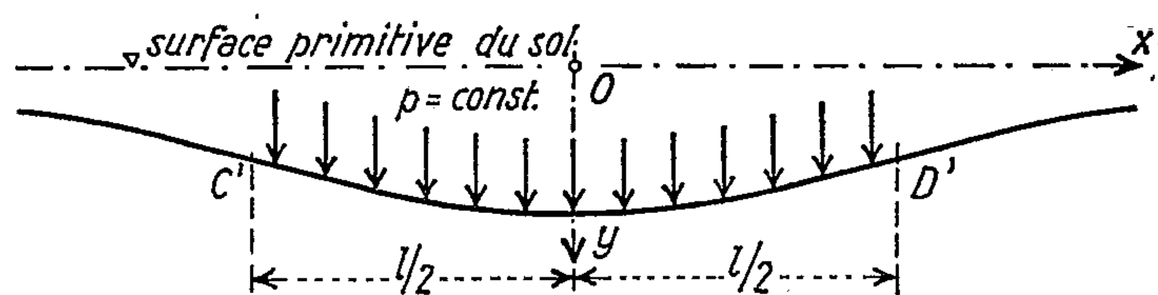


Fig. 2.

Un raisonnement analogue, consistant à imaginer qu'on *augmente* d'une même quantité arbitraire Δp les charges p aux points A_{i-1} et A_{i+1}, puis qu'on *diminue* celle relative à A_i, d'une quantité δp choisie de façon que la position finale de ce point soit la même qu'avant, montre qu'en A_i la nouvelle courbe tournerait sa concavité vers le bas ($y'' > 0$). A une valeur positive de y'' correspond donc une diminution de la charge p au point A_i, ce qui montre que *le coefficient $\partial f/\partial y''$ est négatif*. En définitive, nous pouvons poser :

$$(2) \qquad p(x) = \alpha y - \beta y'',$$

α et β désignant deux constantes positives qui pourront être déterminées, pour chaque matière, par des expériences adéquates. La *loi de seconde approximation* (2) se réduit, si l'on néglige le terme $-\beta y''$, à la formule $p = \alpha y$.

Appliquons (2) à l'exemple mentionné plus haut. On a (*fig.* 2) :

$$(3) \qquad \alpha y - \beta y'' = p = \text{Cte} \quad \left(0 \leqq x \leqq \frac{l}{2}\right), \qquad \alpha y - \beta y'' = 0. \quad \left(x \geqq \frac{l}{2}\right).$$

L'intégration de ces deux équations, compte tenu des conditions aux extrémités de leurs domaines, donne respectivement

$$(4) \qquad y = \frac{p}{\alpha}\left(1 - \frac{\operatorname{ch}\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\,x}{\operatorname{sh}\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\,\frac{l}{2} + \operatorname{ch}\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\,\frac{l}{2}}\right), \qquad y = \frac{p\,e^{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\frac{l}{2}}\operatorname{sh}\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\,\frac{l}{2}\,e^{-\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\,x}}{\alpha\left(\operatorname{sh}\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\,\frac{l}{2} + \operatorname{ch}\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\,\frac{l}{2}\right)}.$$

La courbe définie par ces formules est bien conforme à la figure 2.

Remarque. — En vertu de la loi proposée, l'équation différentielle régissant la flexion y d'une barre rectiligne, posée sur un sol horizontal, est

$$y'''' - by'' + ay = \frac{q(x)}{\mathrm{EJ}}, \tag{5}$$

où $q(x)$ désigne la charge de la barre, EJ le module de rigidité, $a = \alpha/\mathrm{EJ}$, $b = \beta/\mathrm{EJ}$. Si l'on pose $\lambda_1 = 0{,}5\,(2\sqrt{a} + b)^{1/2}$, $\lambda_2 = 0{,}5\,(2\sqrt{a} - b)^{1/2}$, la solution générale sous forme réelle de (5) est, en admettant $b < 2\sqrt{a}$:

$$y = e^{\lambda_1 x}(C_1 \cos\lambda_2 x + C_2 \sin\lambda_2 x) + e^{-\lambda_1 x}(C_3 \cos\lambda_2 x + C_4 \sin\lambda_2 x) + F(x), \tag{6}$$

$C_1, \ldots, C_4$ étant des constantes arbitraires et $F(x)$, une solution particulière de (5). La solution (6) ne diffère de celle relative à la première approximation ($\beta = 0$, $b = 0$, $\lambda_1 = \lambda_2 = (a/4)^{1/4}$) que par le fait que λ_1 est maintenant différent de λ_2. La solution de seconde approximation est donc ici, en principe, aussi simple que celle déduite de la formule $p = \alpha\, y$, tout en étant certainement plus exacte.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Valeurs efficaces, coefficients de dissymétrie et coefficients d'aplatissement des fluctuations transversales de vitesse dans un tunnel bidimensionnel à parois parallèles.* Note de Mlle **Geneviève Comte-Bellot**, présentée par M. Henri Villat.

Description d'une méthode pour isoler aisément une fluctuation transversale de vitesse; distribution des quantités $\sqrt{\overline{v^2}}/u^*$, $\sqrt{\overline{w^2}}/u^*$, $\overline{v^3}/(\overline{v^2})^{3/2}$, $\overline{w^3}/(\overline{w^2})^{3/2}$, $\overline{v^4}/(\overline{v^2})^2$, $\overline{w^4}/(\overline{w^2})^2$ à diverses distances x/D de l'entrée du tunnel et influence du nombre de Reynolds dans la dernière section à $x/\mathrm{D} \sim 120$.

Les résultats exposés ci-dessous font suite à ceux qui concernent les fluctuations longitudinales de vitesse [*cf.* ([1]), ([2]), ([3])]; $v(t)$ et $w(t)$ sont les composantes suivant Oy et Oz de la fluctuation de vitesse à l'instant t; le trièdre $Oxyz$ est direct, Ox dans le sens de l'écoulement, Oy orienté suivant une perpendiculaire à la paroi latérale vers le centre du tunnel.

Nous isolons $v(t)$, et d'une manière analogue $w(t)$, à partir des signaux $e_1 = \alpha_1 (u/\mathrm{U}) + \beta_1 (v/\mathrm{U})$ et $e_2 = \alpha_2 (u/\mathrm{U}) + \beta_2 (v/\mathrm{U})$ fournis par deux fils chauds croisés placés dans le plan xOy, sans supposer que les fils ont même longueur ni qu'ils font même angle avec Ox; cela permet de placer l'un des fils perpendiculairement à Ox lorsqu'on veut disposer simultané-

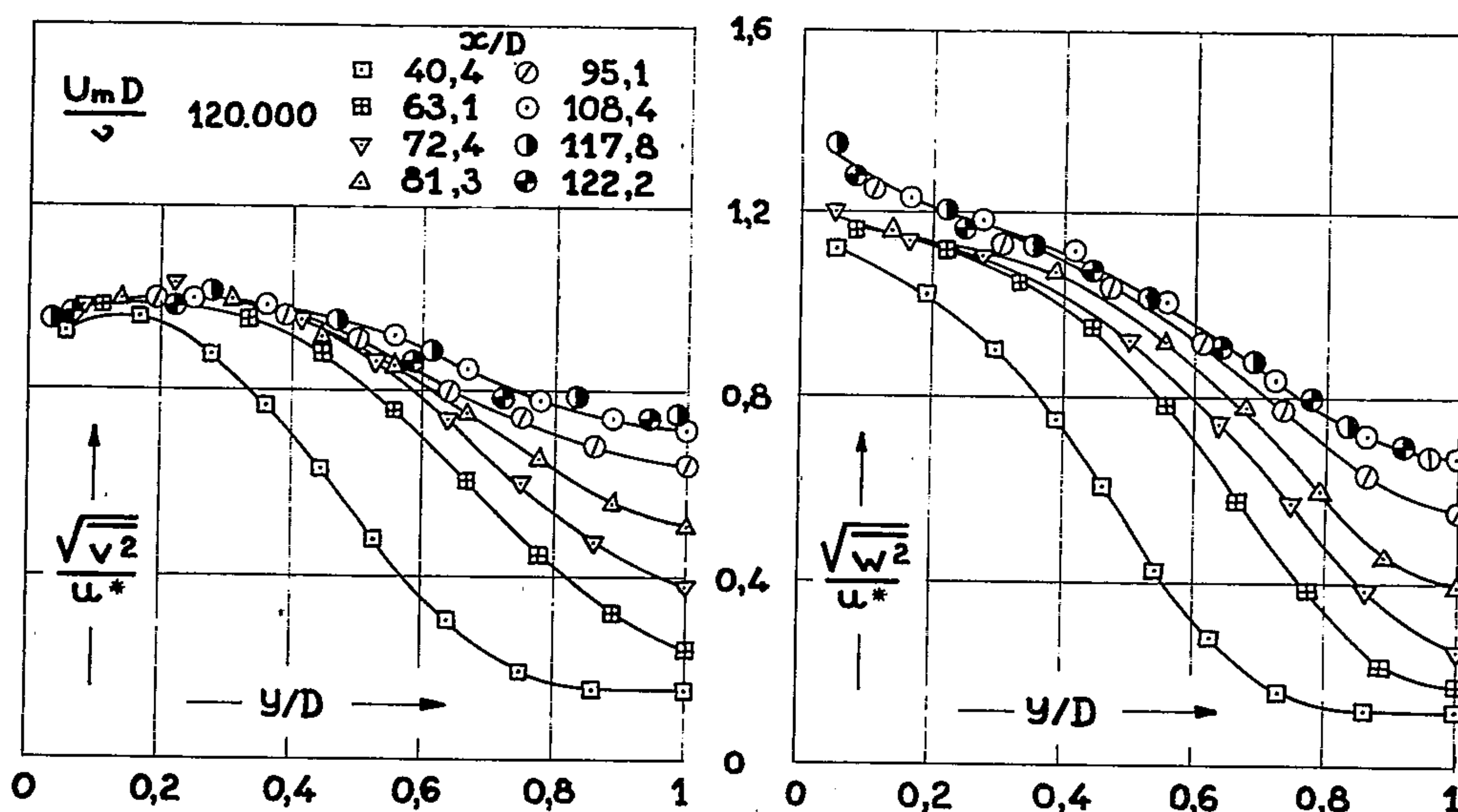


Fig. 1.

ment de $u(t)$ et de $v(t)$. Deux réglages successifs sont nécessaires pour isoler $v(t)$: nous égalons d'abord les inerties thermiques des deux fils par un choix convenable du diamètre des fils (diamètres égaux pour deux fils inclinés sur Ox, diamètres légèrement différents — par exemple 3,5 et 4 μ — pour un fil incliné associé à un fil droit) et par un réglage de l'intensité du courant de chauffage de chacun des fils [*cf.* ([5])]; puis nous

formons la différence $e_1 - ke_2$ de laquelle le signal $u(t)$ est éliminé si $k = \alpha_1/\alpha_2$: on obtient pratiquement la valeur convenable de k en réglant un potentiomètre, placé en parallèle avec le fil le plus sensible à $u(t)$, de telle sorte que la différence $E_1 - kE_2$ reste constante quand la vitesse varie de $\pm \Delta U$ autour de U (E_1, E_2, différences de potentiel moyennes aux bornes des fils); la mesure de $E_1 - kE_2$ par la méthode d'opposition permet un réglage de k à $\pm$ 0,2 %. Quand on déplace les fils de l'axe du tunnel jusqu'à 2,5 mm de la paroi, le réglage de l'égalisation des inerties thermiques ne varie pas de façon appréciable et le coefficient k n'est à modifier que de 2 %, pour des fils ayant un coefficient de surchauffe de l'ordre de 0,5.

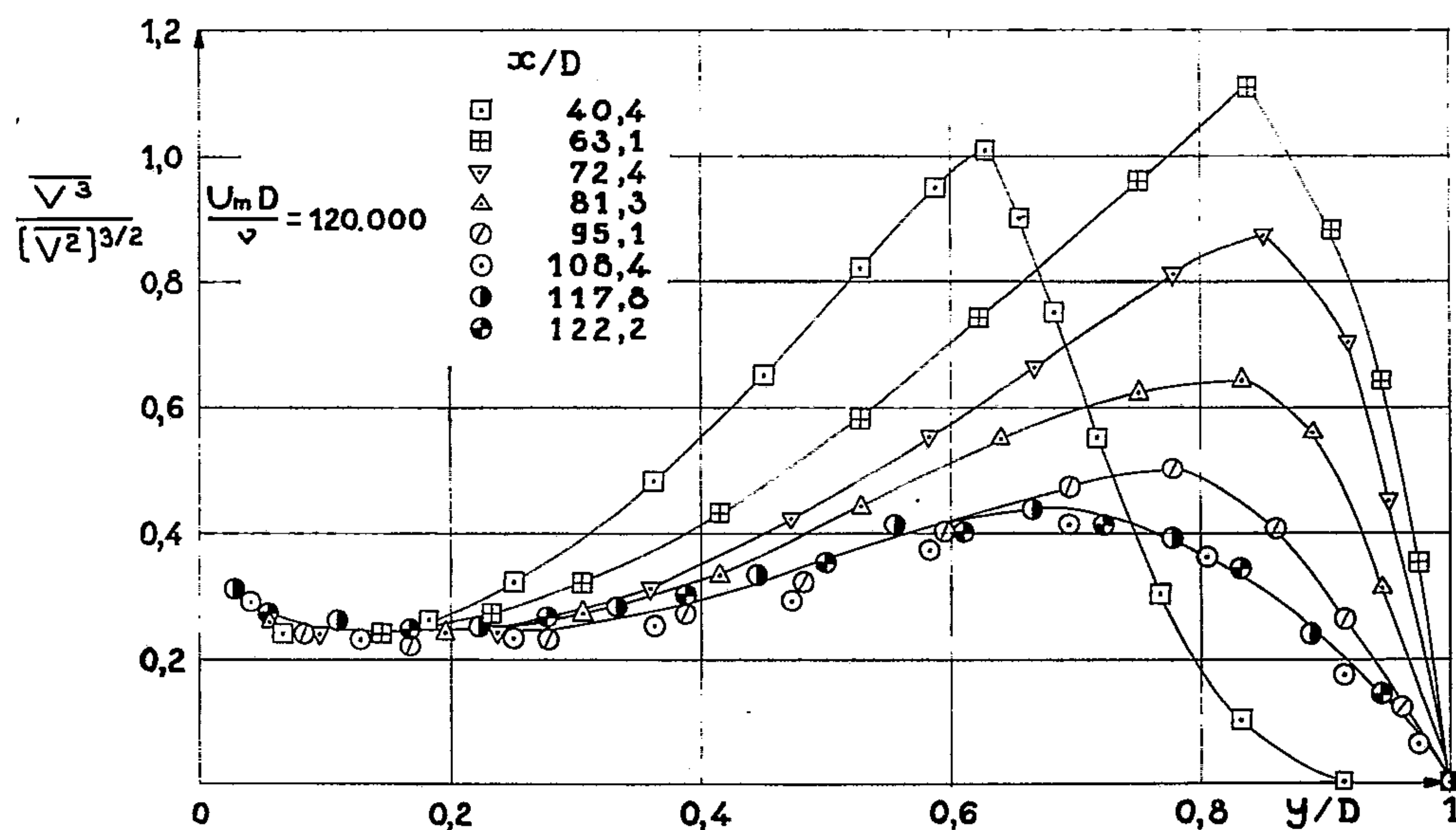


Fig. 2.

Pour les mesures de $\sqrt{\overline{v^2}}/u^*$ ou de $\sqrt{\overline{w^2}}/u^*$ les coefficients de sensibilité β_1 et β_2 sont déterminés au préalable par étalonnage des fils dans une soufflerie auxiliaire [*cf.* ([4])]. Les valeurs de $\sqrt{\overline{v^2}}/u^*$ déterminées par isolement de $v(t)$ sont à $\pm$ 5 % près en accord avec celles qui sont déduites des mesures de $\overline{e_1^2}$, $\overline{e_2^2}$, $\overline{(e_1 - e_2)^2}$ et de la résolution des trois équations aux trois inconnues $\sqrt{\overline{u^2}}/U$, $\sqrt{\overline{v^2}}/U$, $\overline{uv}/U^2$; en outre les valeurs de $\sqrt{\overline{u^2}}/u^*$ ainsi calculées sont à $\pm$ 2 % près en accord avec les mesures faites avec un seul fil droit.

L'évolution avec x/D des distributions de $\sqrt{\overline{v^2}}/u^*$ et de $\sqrt{\overline{w^2}}/u^*$ en fonction de y/D est représentée sur la figure 1 pour $U_m D/\nu = 120\,000$; elle est comparable à celle que nous avons obtenue pour $\sqrt{\overline{u^2}}/u^*$. Dans la section $x/D = 117{,}8$, des mesures effectuées à $U_m D/\nu = 57\,500$ et $235\,000$ n'ont pas mis en évidence une influence du nombre de Reynolds, même assez près de la paroi, à la différence des essais ([6]); nous avons déjà constaté le même fait pour $\sqrt{\overline{u^2}}/u^*$.

Les résultats relatifs à $\overline{v}^4/(\overline{v}^2)^{3/2}$, $\overline{v}^3/(\overline{v}^2)^2$, $\overline{w}^4/w^2)^2$ sont indiqués sur les figures 2 et 3 et mettent nettement en évidence la réorganisation de l'écoulement dans la région centrale après la jonction des couches limites. Les valeurs de $\overline{w}^3/(\overline{w}^2)^{3/2}$ mesurées aussi dans les diverses sections pour

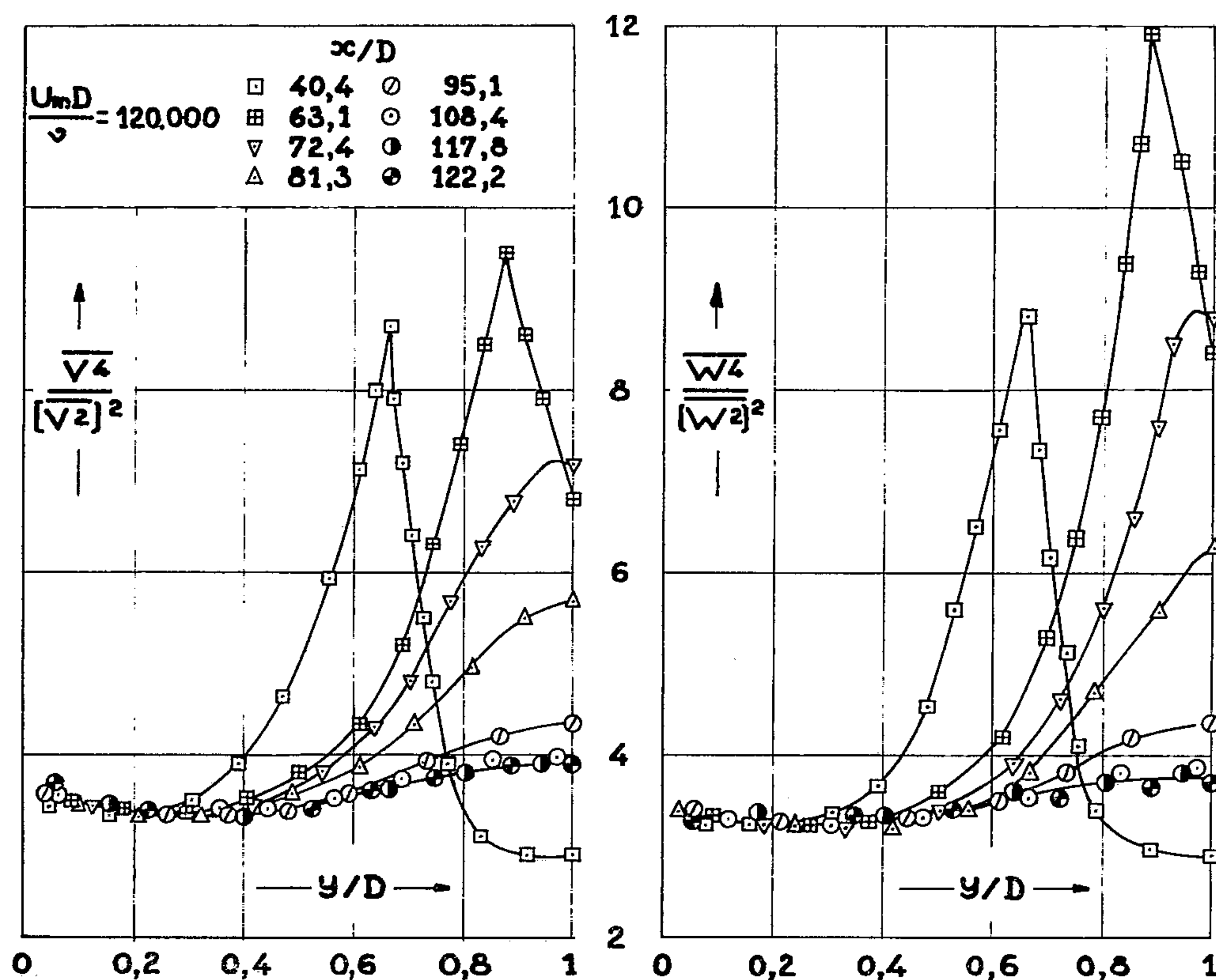


Fig. 3.

$U_m D/\nu = 120\,000$ sont nulles à la précision des mesures, sauf sur le bord des couches limites en $x/D = 40{,}4$ et $63{,}1$ où elles sont de l'ordre de $0{,}10$: dans cette région, la bidimensionnalité de l'écoulement n'est peut être pas assurée d'une façon satisfaisante. L'influence du nombre de Reynolds étudiée dans les mêmes conditions qu'au paragraphe précédent semblerait encore inappréciable.

(1) G. Comte-Bellot, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2710.
(2) *Ibid.*, 248, 1959, p. 2850.
(3) *Ibid.*, 249, 1959, p. 2270.
(4) *Ibid.*, 246, 1958, p. 3219.
(5) J. R. Ruetenik, *Institute for Cooperative Research*, John Hopkins University, 1954.
(6) J. Laufer, *N. A. C. A.*, TR. 1174, 1954.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Un modèle des leptons. Champs de l'électron-muon et du neutrino.* Note (*) de M. **Kuo-Hsien Tzou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un modèle unifié est proposé pour l'électron et le muon qui sont les deux états différents d'un champ ψ vis-à-vis de la symétrie M. Le champ ψ comporte deux états de masse propre différente m_e et m_μ.

La ressemblance et la symétrie de l'électron e et du muon μ semblent maintenant bien établies dans les interactions électromagnétique et faible. Récemment beaucoup d'attention est attirée sur ce doublet de leptons ([1]) et l'on étudie les symétries qui pourraient le souligner ([2]), ([3]). Étant données la grande différence de masse et l'absence d'interactions fortes, il serait peu probable que cette différence de masse soit due seulement à des effets de renormalisation de certaines interactions encore inconnues dans le cadre des théories habituelles des particules.

Les théories des particules sont invariantes par l'inversion de la masse, M $(m \to -m)$. A part quelques rares travaux ([4]), peu d'attention a été faite jusqu'ici à cette symétrie M. En fait, une considération plus approfondie de cette symétrie permet d'envisager un modèle unifié de e et μ. Définissons un champ ψ par

$$\gamma_\lambda \partial_\lambda \psi(m) + m_1 \psi(m) = m_2 \chi(m), \tag{1}$$

$$\chi(m) = (\mathrm{M})\psi(m) \equiv \gamma_5 \psi(-m). \tag{2}$$

$\chi(m)$ est la solution engendrée de $\psi(m)$ par l'opération M ([5]). m_1 et m_2 sont deux constantes réelles, et $m \equiv (m_1, m_2)$, $-m \equiv (-m_1 -m_2)$. Selon (1) et (2), χ satisfait à l'équation

$$\gamma_\lambda \partial_\lambda \chi(m) + m_1 \chi(m) = m_2 \psi(m). \tag{3}$$

Mettons maintenant

$$m_e = m_1 - m_2, \qquad m_\mu = m_1 + m_2, \tag{4}$$

$$\psi_e(m) = \frac{1}{\sqrt{2}}[1 + (\mathrm{M})]\psi(m) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(m) + \gamma_5 \psi(-m)], \tag{5}$$

$$\psi_\mu(m) = \frac{1}{\sqrt{2}}[1 - (\mathrm{M})]\psi(m) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(m) - \gamma_5 \psi(-m)]. \tag{6}$$

Nous déduisons alors de (1) et (3) les équations de champ

$$(\gamma_\lambda \partial_\lambda + m_e)\psi_e(m) = 0, \qquad (\gamma_\lambda \partial_\lambda + m_\mu)\psi_\mu(m) = 0. \tag{7}$$

Il est naturel d'identifier ψ_e à l'électron et ψ_μ au muon. D'autre part,

$$\begin{cases} (\mathrm{M})\psi_e(m) \equiv \gamma_5 \psi_e(-m) = \psi_e(m), \\ (\mathrm{M})\psi_\mu(m) \equiv \gamma_5 \psi_\mu(-m) = -\psi_\mu(m). \end{cases} \tag{8}$$

L'électron est donc l'état propre de M à valeur propre $+1$ et le muon est celui à valeur propre -1 selon le schéma (8). Ils ne sont pourtant pas les états propres proprement dits de γ_5, mais le sont bien les champs M-symétrisés, $\psi_e(m)+\psi_e(-m)$ et $\psi_\mu(m)+\psi_\mu(-m)$.

Nous avons démontré que les solutions existent de l'équation (1) en ondes planes monochromatiques. Le champ ψ comporte deux états différents de masse propre, $m_1 \pm m_2$, comme le montrent aussi les équations (7). Il est invariant par rapport à toutes les inversions et au groupe de Lorentz. Les propriétés détaillées de ce champ sont à l'étude. Dans (1), nous avons essayé aussi de définir χ à partir de ψ par d'autres opérations d'inversion, $\chi=(G)\psi$, où $G\equiv\{P, T, C, M, \text{et combinaisons}\}$ [5]. Les résultats seront exposés ultérieurement à une autre occasion.

Il est facile d'écrire le lagrangien du champ ψ,

$$(9)\quad \begin{aligned}\mathcal{L}_\psi &= -\bar\psi(m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda+m_1)\psi(m)-\bar\chi(m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda+m_1)\chi(m)\\ &\qquad + m_2[\bar\psi(m)\chi(m)+\bar\chi(m)\psi(m)]\\ &= -\bar\psi(m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda+m_1)\psi(m)-\bar\psi(-m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda-m_1)\psi(-m)\\ &\qquad + m_2[\bar\psi(m)\gamma_5\psi(-m)-\bar\psi(-m)\gamma_5\psi(m)]\\ &= -\bar\psi_e(m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda+m_e)\psi_e(m)-\bar\psi_\mu(m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda+m_\mu)\psi_\mu(m)\\ &= -\bar\psi_e(-m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda-m_e)\psi_e(-m)-\bar\psi_\mu(-m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda-m_\mu)\psi_\mu(-m).\end{aligned}$$

On remarque en particulier la symétrisation M de ce lagrangien,

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned}\mathcal{L}_\psi &= \mathcal{L}_\psi(m)+\mathcal{L}_\psi(-m),\\ \mathcal{L}_\psi(m) &= -\bar\psi(m)(\gamma_\lambda\partial_\lambda+m_1)\psi(m)+m_2\bar\psi(m)\gamma_5\psi(-m).\end{aligned}\right.$$

Dans le présent modèle des leptons, nous prenons donc à l'égalité et en parallèle l'équation du champ avec $+m$ et celle avec $-m$ dans une seule et même théorie, où elles sont mises même à une certaine interaction, qui est une sorte de « self-couplage » du champ ψ.

Le neutrino constitue un simple cas particulier du modèle proposé plus haut, si nous considérons la théorie à quatre composantes. Quand $m_1=m_2=0$, on a $\varphi(m)=\varphi(-m)\equiv\varphi$, et puis

$$(11)\quad \gamma_\lambda\partial_\lambda\varphi=0.$$

L'opération M sur φ est définie ici comme une simple multiplication par γ_5 [5] : $\theta=(M)\varphi\equiv\gamma_5\varphi$. Alors $\gamma_\lambda\partial_\lambda\theta=0$ aussi. Comme dans le cas de l'électron-muon, nous pouvons définir, ici aussi,

$$(12)\quad \psi_\nu=\frac{1}{\sqrt2}[1+(M)]\varphi=\frac{1}{\sqrt2}(1+\gamma_5)\varphi,$$

$$(13)\quad \psi_\omega=\frac{1}{\sqrt2}[1-(M)]\varphi=\frac{1}{\sqrt2}(1-\gamma_5)\varphi.$$

$$(14)\quad \gamma_\lambda\partial_\lambda\psi_\nu=0,\qquad \gamma_\lambda\partial_\lambda\psi_\omega=0.$$

Nous montrerons dans une Note suivante que, dans l'interaction faible des leptons, la composante d'hélicité négative du neutrino, ν, est associée

à e et celle d'hélicité positive, ω, associée à μ. Le lagrangien du champ du neutrino φ s'écrit évidemment

$$(15)\qquad \mathcal{L}_\varphi = -\bar{\varphi}\gamma_\lambda\partial_\lambda\varphi - \bar{\theta}\gamma_\lambda\partial_\lambda\theta = -2\bar{\varphi}\gamma_\lambda\partial_\lambda\varphi = -\bar{\psi}_\nu\gamma_\lambda\partial_\lambda\psi_\nu - \bar{\psi}_\omega\gamma_\lambda\partial_\lambda\psi_\omega.$$

Selon (12) et (13), nous avons

$$(16)\qquad (\mathrm{M})\psi_\nu \equiv \gamma_5\psi_\nu = \psi_\nu, \qquad (\mathrm{M})\psi_\omega \equiv \gamma_5\psi_\omega = -\psi_\omega.$$

ν et ω sont donc les deux états propres de γ_5 avec valeurs propres ± 1. Ainsi, les valeurs propres de la symétrie M selon le schéma (8) deviennent simplement les chiralités en cas de masse propre nulle.

Les champs ψ et φ possèdent une symétrie [« symétrie L » d'après Cabibbo et Gatto ([3])], à savoir, leur invariance sous les échanges $\psi \leftrightarrow \chi$ et $\varphi \leftrightarrow \theta$. Dans notre modèle des leptons, l'échange $\psi \leftrightarrow \chi$ devient celui de $\psi(m)$ et $(\mathrm{M})\,\psi(m)$. La symétrie L n'est donc que la symétrie M dans le présent modèle [*cf.* (8) et (16)]. Cette symétrie M engendre une règle de sélection qui interdit la transition entre e et μ, états propres différents de la symétrie M, si elle n'est pas accompagnée par d'autres particules ayant aussi nombre quantique de la symétrie M, ν et ω par exemple [*cf.* ([3])].

Enfin, il est à remarquer que, dans le cas des mésons K neutres, les états directement observables dans les interactions faibles de désintégration sont les deux états propres de la conjugaison particule-antiparticule, K_1^0 et K_2^0 ([6]). Ainsi, de même, dans le cas du doublet $e-\mu$, selon notre modèle, les états directement observables dans les interactions faibles sont les deux états propres (e, μ) de la symétrie M du champ ψ. Il en est de même aussi du cas du neutrino où l'on n'observe directement que ses deux états d'hélicité bien définie, ν et ω. Quant à la différence de masse de K_1^0 et K_2^0, on pourrait en tenir compte en les considérant comme un C-doublet, tout comme e et μ forment un M-doublet dans le présent modèle.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

([1]) J. SCHWINGER, *Ann. Phys.*, 2, 1957, p. 407; M. GOLDHABER, *Phys. Rev. Lett.*, 1, 1958, p. 467; M. GELL-MANN, *Rev. Mod. Phys.*, 31, 1959, p. 834.

([2]) G. FEINBERG, P. KABIR et S. WEINBERG, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959, p. 527.

([3]) N. CABIBBO et R. GATTO, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 1134; *Phys. Rev. Lett.*, 5, 1960, p. 114.

([4]) J. TIOMNO, *Nuovo Cimento*, 1, 1955, p. 226; J. J. SAKURAI, *Nuovo Cimento*, 7, 1958, p. 649.

([5]) K. H. TZOU, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 597 et 933; 21, 1960, p. 537.

([6]) M. GELL-MANN et A. PAIS, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1387.

(*Institut Henri-Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Non linéarité, cycles limites et quantification.* Note (*) de MM. **Joao Andrade e Silva**, **Francis Fer**, **Philippe Leruste**, et **Georges Lochak**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans deux Notes antérieures ([1]) nous avons mis en évidence la relation qui existe entre les propriétés de stationnarité et de quantification, l'interprétation énergétique qu'on peut donner de cette relation, et l'obligation de décrire ces propriétés par des équations non linéaires. Nous nous proposons de préciser maintenant les caractères généraux d'une théorie non linéaire qui veut rendre compte de ces propriétés.

Il faut essentiellement concilier le fait que les équations linéaires expliquent admirablement, quantitativement et qualitativement, la quantification des fréquences d'une part, et d'autre part l'intervention nécessaire des équations non linéaires. Pour cela il nous faut admettre que *les solutions des équations non linéaires aboutissent à ce que nous appellerons des états finaux asymptotiques, représentatifs d'états stationnaires, et que ces états stationnaires, quand on les considère en eux-mêmes abstraction faite de leur genèse, peuvent être représentés par des équations linéaires qui suffisent pour déterminer les fréquences quantifiées.*

L'équation non linéaire représente donc totalement un régime transitoire, jusques et y compris dans son aboutissement; l'équation linéaire représente un régime stationnaire, sous un seul de ses aspects (fréquences).

Pour qu'un tel schéma puisse convenir, il faut que la solution générale de l'équation non linéaire possède une triple propriété :

— qu'elle ait des états finaux asymptotiques;

— que ces états finaux soient quantifiés en fréquences et déterminés relativement en amplitudes;

— qu'ils soient indépendants des conditions initiales tant que ces dernières varient à l'intérieur de domaines donnés, ce qui revient à dire que les états quantifiés sont stables.

En d'autres termes, *la solution générale doit jouir de la propriété d'ergodisme.*

Il nous paraît important de citer, à l'appui de ces considérations, un résultat classique de la théorie des vibrations non linéaires. Considérons un système dynamique du second ordre à un degré de liberté, décrit dans l'extension en phase par des équations en général non linéaires :

$$(1) \qquad \dot{x} = P(x, y); \qquad \dot{y} = Q(x, y).$$

Supposons que le système soit « grossier », c'est-à-dire que ses mouvements ne soient pas qualitativement changés lors d'une modification petite mais arbitraire du système, c'est-à-dire lors de l'adjonction aux seconds membres des équations (1) de termes suffisamment petits mais

par ailleurs quelconques. On montre alors [2] que le système *ne saurait posséder un ensemble continu de trajectoires fermées dans l'espace des phases.* Les trajectoires fermées sont nécessairement isolées : elles constituent l'ensemble discret des *cycles limites* [2], [3], [4], [5] du système différentiel (1). Les cycles limites stables décriront les mouvements périodiques stables, c'est-à-dire les mouvements périodiques auxquels revient spontanément le système si une petite perturbation l'en a écarté. A chaque cycle limite sera associée une équation aux variations qui possède un seul exposant caractéristique [6] (l'autre étant nul en vertu de la périodicité du mouvement); les cycles stables seront ceux dont l'exposant caractéristique est négatif (ils seront donc *asymptotiquement* stables).

La propriété principale de tels mouvements périodiques stables consiste en ce que leurs périodes et leurs amplitudes ne dépendent pas des conditions initiales du mouvement. Ceci veut dire, géométriquement, qu'au voisinage d'un cycle stable tous les points décriront, dans l'espace des phases, des trajectoires qui tendront asymptotiquement vers le cycle limite.

Un cycle limite est donc un bon exemple de ce que nous avons appelé état final asymptotique, et en fait il est possible que les cycles limites de la configuration en phase jouent un rôle important dans la théorie. Mais il est possible également qu'existent des états finaux asymptotiques plus généraux.

Remarquons qu'il n'est pas obligatoire que l'équation linéaire représentative d'un état stationnaire soit la première approximation, ou la limite, d'une équation non linéaire; elle doit en être seulement la conséquence, peut-être immédiate, peut-être lointaine et indirecte et en différer alors notablement en la forme.

Remarquons enfin que plusieurs auteurs [7] ont déjà attiré l'attention sur l'importance de la description des états transitoires, sans donner toutefois de raisons analytiques pour relier cette description aux équations non linéaires. En particulier, une intéressante tentative dans ce sens a été faite dans le cadre de l'ancienne théorie des quanta par M. Čap [8], et reprise à sa suite par M. Destouches [9]. Mais, si les équations non linéaires envisagées par M. Čap deviennent linéaires dès que la particule se trouve dans un de ses états stationnaires habituels, la stabilité n'y est pas prise comme la propriété définissant ces états. Il se trouve d'ailleurs que l'exemple d'oscillateur non linéaire cité par M. Čap ne contient aucun mouvement asymptotiquement stable. Nous reprendrons ultérieurement en détail cette question, en présentant des modèles d'oscillateurs ou de systèmes quantiques plus compliqués admettant pour mouvements stables les états stationnaires de la théorie des quanta.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2305 et 2482.

(2) A. Andronov, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 559.

(3) A. Andronov, A. Vitt et S. Khaikin, *La théorie des vibrations* (en russe), Moscou, 1959.

(4) H. Poincaré, *Sur les courbes définies par des équations différentielles* (*Œuvres*, I).

(5) S. Lefschetz, *Differential equations : geometric theory*, Interscience, 1957.

(6) H. Poincaré, *Les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste*, I.

(7) L. de Broglie, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 963.; E. Schrodinger, *Brit. J. Phil. Sc.*, 3, nos 10-11, 1952.

(8) F. Čap, *Nuovo Cimento*, suppl. vol. III, 10e série, 1956.

(9) J. L. Destouches, *La quantification en théorie fonctionnelle*, Gauthier-Villars, Paris, 1958.

(*Laboratoire de Théories physiques, Institut H. Poincaré, Paris.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *La dépendance du photopotentiel en fonction de la longueur d'onde des photons absorbés chez le germanium.* Note (*) de M. **Aron Surduts**, présentée par M. Jean Wyart.

A partir d'une longueur d'onde donnée, qui dépend du semi-conducteur et des molécules adsorbées, on observe en plus de l'action habituelle des photons, des variations du photopotentiel dues aux électrons rapides, qui franchissent la barrière de potentiel à la surface.

Dans la Note précédente [1], nous avons vu que les porteurs créés par les photons intervenaient dans l'équilibre entre la charge d'espace et la charge des molécules (atomes) adsorbées ionisées. Il en résultait une diminution de la densité des accepteurs ionisés par les trous, avec abaissement de la barrière négative à la surface dans un cas et une diminution de la densité des donneurs ionisés par les électrons avec abaissement du potentiel de surface positif dans l'autre.

Reprenons le cas où la charge négative des accepteurs ionisés est équilibrée par la charge d'espace positive. Admettons que les photons absorbés sont d'une longueur d'onde suffisamment petite pour que les électrons éjectés par eux de la bande de valence (c'est certainement ce processus qui prévaut dans nos conditions) soient soulevés aux niveaux supérieurs de la bande de conduction et puissent franchir la barrière du potentiel qui les freine. On aura, dans ce cas-là, en plus de l'action des trous (qui sont créés simultanément avec les électrons) sur les accepteurs ionisés selon



$$N_{crA}^{-} + \oplus \rightleftharpoons N_{crA}^{\times} \text{ (neutres)}$$

aussi celle des électrons. Ces électrons rapides peuvent ioniser les centres recombinant $\langle cr \rangle$ lents neutres (la neutralisation des trous directement est très peu probable) suivant la relation :

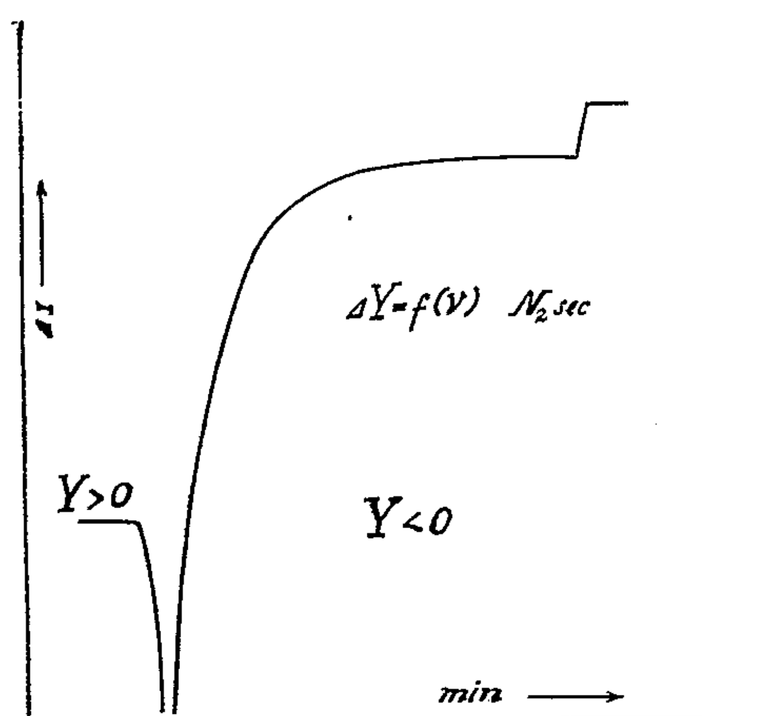


$$N_{crA}^{\times} + \ominus \rightleftharpoons N_{crA}^{-}.$$

Si, dans le cas des molécules acceptrices, l'influence des électrons rapides est opposée à l'action habituelle des photons, on verra, par contre, dans le cas d'une barrière positive, l'action régulière des photons renforcée par ces électrons. On a pu constater expérimentalement qu'il est possible non seulement d'annuler la barrière positive, mais même de provoquer la formation d'une barrière négative élevée. Ceci est aisément explicable, si l'on admet que la surface de germanium possède, en permanence, des molécules adsorbées acceptrices, la couche de quasi-oxyde. Cette couche peut être plus ou moins compensée dans son action par des molécules adsorbées donnatrices, par exemple de H_2O.

Les échantillons que nous avons étudiés, germanium type n avec ρ de 10 à 30 Ω.cm, faisaient apparaître dans la région spectrale s'étendant de 2 750 à 460 mμ seulement l'action habituelle des photons et ceci indépendamment de l'ambiance (O_2, N_2, Ar secs ou humides). Chez un

échantillon on observait une augmentation de la barrière négative déjà avec la lumière de la bande de 410 à 460 mμ, probablement la raie 436 mμ Hg. Plus souvent agissait la lumière provenant de la bande 390 à 410 mμ. On peut l'attribuer à l'action des raies 405-408 mμ Hg. L'action de la bande 330-390 mμ, probablement la raie 365 mμ Hg, se manifestait dans toutes les ambiances mentionnées et chez tous les échantillons. Comme source de lumière, on a eu une lampe de galvanomètre à foyer concentré de 8 V, 6 A et un brûleur HPK 125 Philips à vapeurs de mercure. Les filtres colorés de Wratten-Kodak servaient pour délimiter les longueurs d'ondes. Par recoupement, on pouvait diminuer leur imprécision. Sur le diagramme, on voit le photopotentiel ΔY porté en unités relatives à l'échelle logarithmique en fonction du temps (minutes) pour différentes longueurs d'onde. On part d'un potentiel de surface positif. La lumière



des longueurs d'onde de 2 750 à 410 mμ ne provoque pas l'inversion du potentiel de surface. Mais elle s'observe avec la lumière de la bande 390 à 410 mμ, premier coude suivi d'inversion. Cette inversion était confirmée par le changement de phase de 180° des figures de Lissajous à l'oscilloscope. Le deuxième coude, suivi d'une augmentation plus faible de ΔY, est causé par la lumière de la bande 330-390 mμ. L'ambiance était N_2 sec. Dans N_2 humide, l'inversion se produit avec la bande 330-390 mμ. On peut même, en principe, évaluer optiquement la différence de potentiel de surface provoquée par une modification de l'ambiance, ou, autrement dit, évaluer optiquement la différence des moments dipolaires des molécules adsorbées. Ceci nécessiterait un choix approprié des filtres interférentiels. Un monochromateur laisse passer trop peu d'énergie. Il faut noter que les électrons rapides peuvent aussi produire des électrons secondaires (ionisation interne) en augmentant ainsi le rendement quantique des photons.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2329.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure.*)

MAGNÉTISME. — *Étude thermomagnétique d'alliages dilués* Pd-Cr-*hydrogène*. Note (*) de MM. **Jean-Paul Burger** et **Jules Wucher**, transmise par M. Gabriel Foëx.

En saturant d'hydrogène des alliages Pd-Cr dilués on neutralise le moment magnétique du palladium. On trouve pour le chrome seul un moment compris entre les valeurs théoriques de l'ion chromeux et de l'ion chromique. Les points de Curie paramagnétiques des alliages hydrogénés varient linéairement avec la concentration en chrome.

Les solutions solides diluées de métaux de transition dans le palladium absorbent de l'hydrogène électrolytique, qui neutralise progressivement le moment magnétique du palladium. L'étude thermomagnétique des systèmes Pd-Mn ([1]), Pd-Co ([2]) et Pd-Fe ([3]) hydrogénés a ainsi permis de déterminer le moment et les interactions magnétiques du métal dissous.

La présente étude a porté sur cinq alliages Pd-Cr, dont les compositions étaient 1,0, 2,0, 3,0, 6,0 et 9,75 atomes chrome % ([4]). L'étude thermomagnétique de trois de ces alliages non hydrogénés ([4]), faite par Gerstenberg ([5]) a montré que le chrome cède des électrons au palladium tout en conservant un moment magnétique propre.

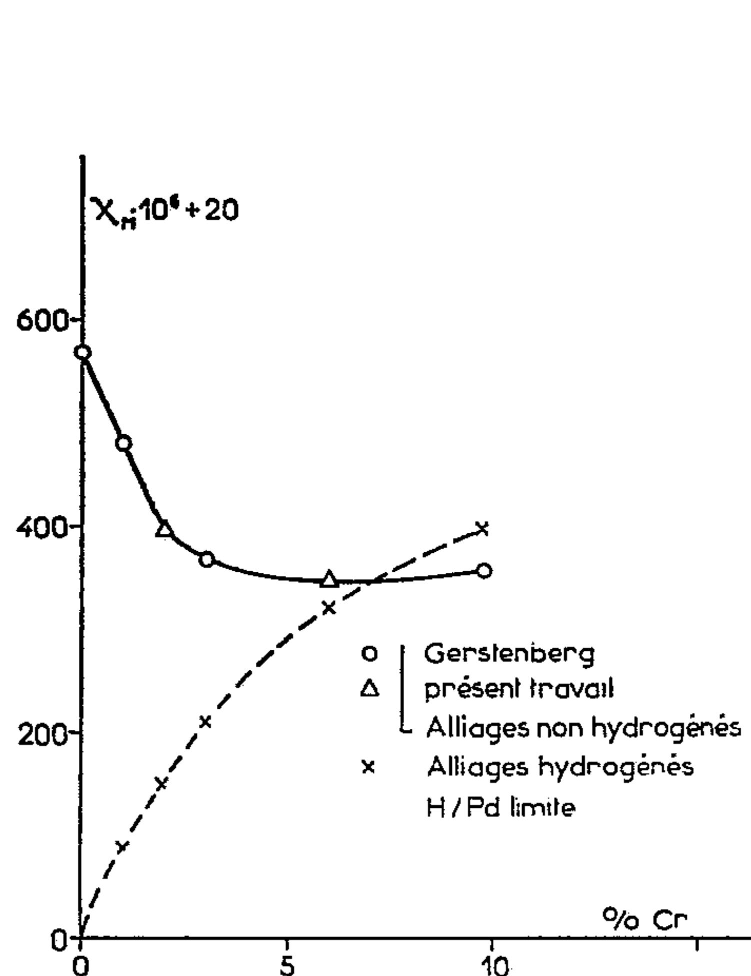


Fig. 1.

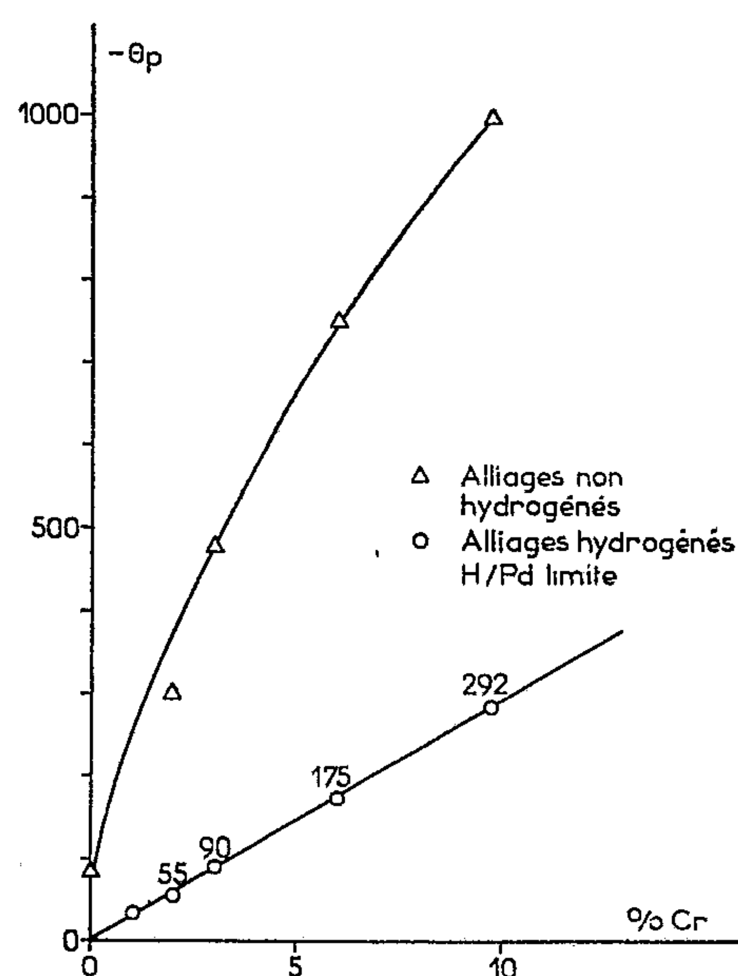


Fig. 3.

Sur la figure 1 sont représentées les variations de χ à température ambiante pour les alliages non hydrogénés et hydrogénés. Contrairement à ce qui se passe pour d'autres métaux de transition (Fe, Co, Ni, Mn), l'adjonction de chrome se traduit par une diminution de χ, suivie d'une légère augmentation à partir de 8 % de chrome. Pour les alliages hydro-

génés χ croît régulièrement avec la concentration en chrome. On remarquera que pour des concentrations en chrome supérieures à 8 % la phase hydrogénée possède un χ supérieur à celui de la phase non hydrogénée.

En vue de préciser les interactions Cr-Cr et le moment magnétique du chrome, nous avons effectué l'étude thermomagnétique des alliages hydrogénés. La quantité d'hydrogène électrolytique absorbée a été déterminée par pesée au 1/100e de milligramme avant et après hydrogénation.

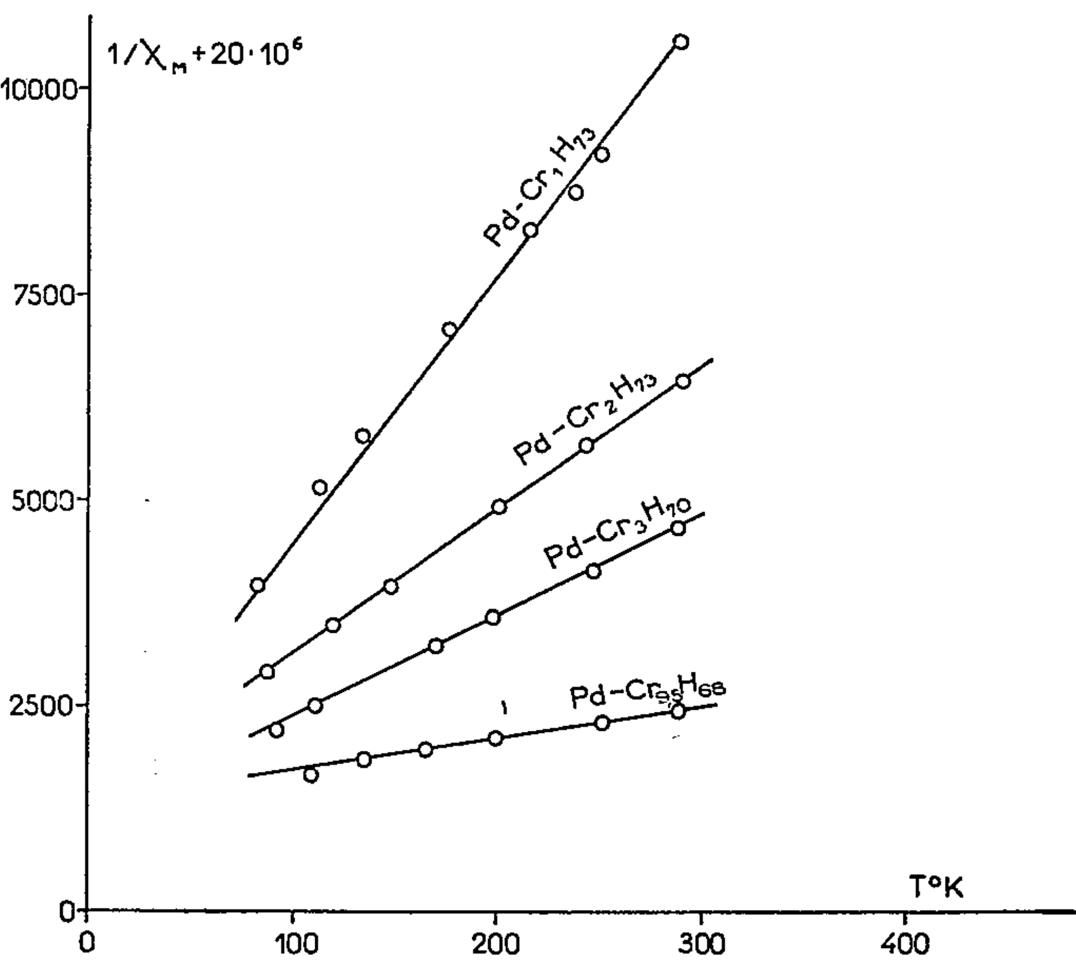


Fig. 2.

Dans l'intervalle des températures étudié (85 à 300° K) tous les alliages suivent des lois de Curie-Weiss (*fig.* 2) dont les points de Curie θ_p et les moment μ_B (rapportés au chrome seul) sont portés dans le tableau I. Dans la deuxième et troisième colonne de ce tableau on donne les valeurs limites pour H/Pd, calculées en admettant que le chrome cède trois ou deux électrons au palladium. La colonne suivante donne les états d'hydrogénation des alliages mesurés.

Tableau I.

Concentration atomique en Cr %.	H/Pd Cr^{+++}.	H/Hd Cr^{++}.	H/Pd expérimental.	μ_{Cr}.	θ.
1	0,62	0,63	0,72	4,80	— 35
2	0,59	0,61	0,73	4,70	— 70
			0,65	4,53	— 60
3	0,56	0,59	0,70	4,70	— 98
			0,59	4,60	— 90
6	0,46	0,52	0,68	4,68	— 190
			0,53	4,56	— 176
9,75	0,33	0,435	0,68	4,58	— 340
			0,41	4,26	— 290

Ces résultats suggèrent plusieurs remarques.

a. Les moments mesurés pour le chrome sont compris entre les moments théoriques des ions Cr^{++} (4,90 μ_B) et Cr^{+++} (3,87 μ_B); chaque atome de chrome dissous semble donc céder entre deux et trois électrons au palladium. Pour un alliage donné, le moment du chrome augmente lorsque la concentration en hydrogène augmente, ce qui laisse supposer qu'on peut réinjecter des électrons sur la couche *d* du chrome par une hydrogénation poussée au-delà de la saturation.

b. Les points de Curie paramagnétiques, pour un alliage donné, augmentent en valeur absolue lorsqu'on pousse l'hydrogénation au-delà de la valeur limite. Leurs valeurs rapportées aux concentrations H/Pd limites varient linéairement (*fig*. 3) avec la concentration en chrome C_{Cr} suivant la relation $\theta_p = -2\,900\, C_{Cr}$ (*fig*. 3). Rappelons que pour les alliages Pd-Mn-H et Pd-Fe-H [1], [3] on avait trouvé respectivement les relations $\theta_p = -450 C_{Mn}$ et $\theta_p = +1\,800\, C_{Fe}$.

Une étude magnétique aux températures élevées des alliages non hydrogénés a complété ce travail.

On constate que les constantes de Curie (inverses des pentes des droites expérimentales entre 800 et 1400°K dans la représentation en $1/\chi$, T) augmentent régulièrement suivant la relation $C_M = 0,250 + 2,2\, C_{Cr}$. Les grandes valeurs absolues, des points de Curie (*fig*. 3) indiquent l'existence de fortes interactions Pd-Cr, nettement supérieures aux interactions Cr-Cr. Ce sont d'ailleurs ces fortes interactions Pd-Cr qui permettent de comprendre les particularités signalées sur la figure 1.

En effet, un calcul simple utilisant ces résultats expérimentaux permet de montrer que pour des concentrations en chrome supérieures à 7 %, l'hydrogénation se traduit par une augmentation de la susceptibilité.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

[1] J. WUCHER, *Colloque National de Magnétisme*, C. N. R. S., 1958, p. 139.

[2] J. P. BURGER et J. WUCHER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2230.

[3] J. P. BURGER, E. VOGT et J. WUCHER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1480.

[4] E. Vogt (Marburg) nous a fourni les trois alliages de composition 1, 3 et 9,75.

[5] GERSTENBERG, *Ann. Physik*, (7), 1958, p. 236.

(*Laboratoires Pierre Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Généralisation de la condition aux arêtes dans le cas d'une courbe gauche.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

J'ai l'intention de généraliser les résultats d'une précédente Note [1] en supposant que l'arête est une courbe gauche. Je considère le trièdre de Serret-Frenet au point P de la courbe (C); soient PT $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$, la demi-tangente positive, PN $(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2)$, la demi-normale positive, PB $(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3)$, la binormale. Les coordonnées d'un point M du plan normal en P à l'arête s'expriment par les relations

$$x = u - \rho\alpha_2\cos\psi + \rho\alpha_3\sin\psi, \qquad y = v - \rho\beta_2\cos\psi + \rho\beta_3\sin\psi, \qquad z = w - \rho\gamma_2\cos\psi + \rho\gamma_3\sin\psi.$$

Soit $d\sigma$ l'élément d'arc, tel que $d\sigma^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2$.

En tenant compte des formules de Serret-Frenet ainsi que des relations d'orthogonalité, on trouve aisément :

$$d\sigma^2 = d\rho^2 + \left[\left(1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi\right)^2 + \frac{\rho^2}{T^2}\right]ds^2 + \rho^2 d\psi^2 + 2\frac{\rho^2}{T}ds\,d\psi,$$

où $R = R(s)$ est le rayon de courbure, $T = T(s)$, le rayon de torsion au point P.

La présence d'un terme rectangle, en $ds\,d\psi$, montre que le système de coordonnées curvilignes $x^1 = \rho$, $x^2 = s$, $x^3 = \psi$, n'est pas orthogonal. Il est facile de l'orthogonaliser en posant

$$d\varphi = d\psi + \frac{ds}{T(s)}, \qquad \varphi = \psi + f(s);$$

il vient alors

$$d\sigma^2 = d\rho^2 + \left(1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi\right)^2 + \rho^2 d\varphi^2,$$

soit $d\sigma^2 = (e_i\,dx^i)^2$, avec $e_1 = 1$, $e_2 = 1 + (\rho/R)\cos\psi$, $e_3 = \rho$, dans le système de coordonnées curvilignes orthogonales $x^1 = \rho$, $x^2 = s$, $x^3 = \varphi$.

J'écris l'équation

$$\operatorname{div}\vec{E} = 0,$$

qui équivaut à

$$\frac{\partial}{\partial\rho}\left[\rho\left(1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi\right)E_\rho\right] + \frac{\partial}{\partial s}(\rho E_s) + \frac{\partial}{\partial\varphi}\left[\left(1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi\right)E_\varphi\right] = 0,$$

soit, pour les termes principaux, qui deviennent prépondérants lorsque ρ tend vers zéro :

$$(1) \qquad \frac{\partial}{\partial\rho}(\rho E_\rho) + \frac{\partial E_\varphi}{\partial\varphi} = 0.$$

J'écris également l'équation

$$\overrightarrow{\text{rot rot } \vec{E}} - k^2 \vec{E} = 0 \qquad \left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right);$$

en exprimant les rotationnels à l'aide des formules usuelles en coordonnées curvilignes orthogonales, j'obtiens la relation

$$\frac{\partial}{\partial s} \frac{\rho}{1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi}\left[\frac{\partial}{\partial \rho}\left(1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi\right)E_s - \frac{\partial E_\rho}{\partial s}\right]$$

$$-\frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi}{\rho}\left[\frac{\partial E_\rho}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial \rho}\rho E_\varphi\right] - k^2\rho\left(1 + \frac{\rho}{R}\cos\psi\right)E_\rho = 0,$$

soit, en ne conservant que les termes principaux :

$$\frac{\partial^2 E_\rho}{\partial \varphi^2} - \frac{\partial}{\partial \rho}\left(\rho \frac{\partial E_\varphi}{\partial \varphi}\right) = 0. \tag{2}$$

En vertu de (1) et (2), il vient

$$\frac{\partial^2 E_\rho}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial}{\partial \rho}\left[\rho \frac{\partial}{\partial \rho}(\rho E_\rho)\right] = 0.$$

Posons maintenant $E_\rho = \alpha(s, \varphi)\, \rho^t$.

Comme dans la Note précitée, nous trouvons

$$\alpha = A(s) \sin[(t+1)(\varphi + \varphi_0)],$$

soit

$$\alpha = A(s) \sin[(t+1)(\psi + f(s) + \varphi_0)].$$

Je mesure maintenant l'angle ψ à partir de l'une des faces du dièdre et je maintiens le point M dans le plan normal à l'arête au point P; $f(s)$ demeure constant. Comme nous devons avoir $\alpha = 0$ pour $\psi = 0$, je prends $\varphi_0 = -f(s)$, d'où $\alpha = A(s) \sin(t+1)\psi$, ce qui est la relation (19) de la Note précitée.

On en tire les mêmes conclusions relativement à l'ordre d'infinitude des champs, de la densité superficielle de charge électrique et de la densité superficielle de courant, au voisinage de l'arête.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4316.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'absorption du benzène dans l'ultraviolet lointain.* Note (*) de Mmes **Janine Granier**, **Nicole Damany-Astoin** et Mlle **Marguerite Cordier**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a étudié le spectre d'absorption du benzène pur ou en matrice à basse température dans la région 1600-2 000 Å.

A la suite d'un premier travail sur les halogénures d'alcoyle gazeux ou condensés à basse température [1], il nous a semblé intéressant de faire une étude semblable sur le benzène et de comparer les résultats obtenus. On a obtenu le spectre d'absorption du benzène solide ou piégé dans une matrice à la température de l'azote liquide. La région spectrale étudiée s'étend de 45 000 à 62 000 cm^{-1} et comprend deux systèmes de bandes du benzène gazeux, l'un débutant à 2100 Å et attribué à la transition interdite ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$, l'autre à 1850 Å, correspondant à la transition permise ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$, à laquelle s'ajoutent les premiers termes d'une série de Rydberg.

Pour l'état gazeux nous avons utilisé directement les résultats tout à fait concordants des différents auteurs [2], [3], [4].

Les mesures à la température de l'azote liquide ont été faites dans le cryostat métallique déjà utilisé [3], monté devant un spectrographe à réseau concave en incidence normale qui donne 10,8 Å/mm.

Les produits utilisés (benzène, méthylcyclohexane, isopentane), quoique très purs, étaient redistillés dans un appareil métallique, sans rodage ni robinet graissé, dans lequel se trouvaient aussi réalisés, à la concentration désirée (1 à 0,5 %), les mélanges solvant-benzène en phase vapeur.

Les couches étaient formées sur la fenêtre en fluorine du cryostat, à travers un éjecteur de 0,5 mm de diamètre, sous une différence de pression de 1 à 6 mm. L'épaisseur des couches n'a pas été mesurée directement mais évaluée comme précédemment [1].

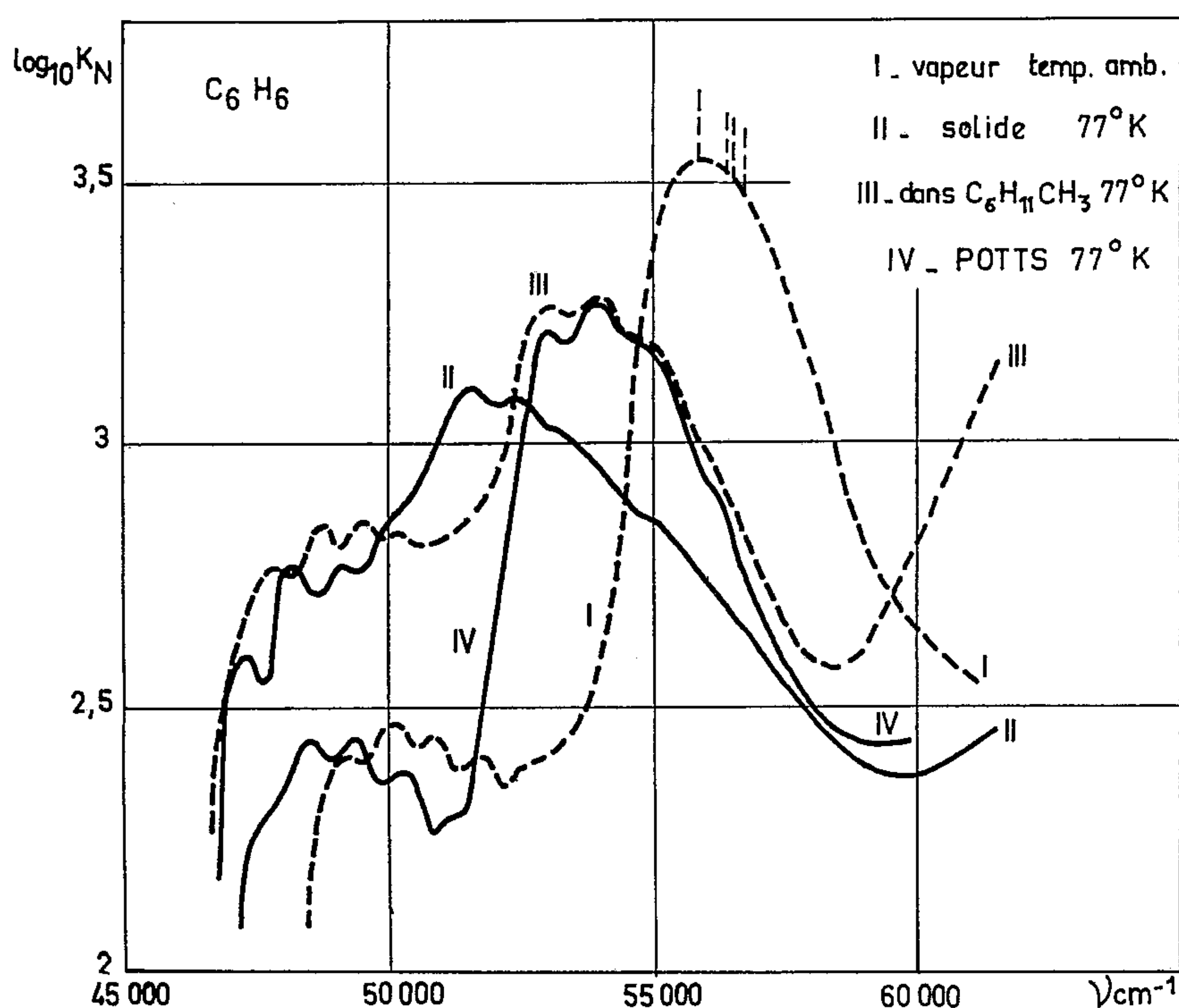
Les résultats expérimentaux sont réunis sur la figure 1 où l'on a porté $\log_{10} K_N$ en fonction de ν; K_N défini par

$$K_N = \frac{1}{l_{cm}} \log_{10} \frac{I_0}{I},$$

étant ramené aux conditions normales de température et de pression de C_6H_6 vapeur. La courbe I donne le spectre d'absorption de la vapeur d'après Pickett [2], les bandes de Rydberg étant figurées par les droites en pointillé; la courbe II celui du benzène pur solide à la température de l'azote liquide; la courbe III représente l'absorption du benzène en solution solide dans le méthylcyclohexane (celle relative à la solution solide dans l'isopentane est en tous points semblable à III, excepté un faible déplacement d'ensemble vers les grandes fréquences enfin la courbe IV

a été tracée d'après les résultats de Potts ([5]) sur l'absorption de C_6H_6 dans un gel d'hydrocarbures à basse température.

En ce qui concerne la transition interdite $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ (2100 Å) nous observons, en passant de la vapeur à l'état condensé, d'une part la disparition de la première bande (49 230 cm^{-1}) et d'autre part un déplacement vers les basses fréquences, déplacement qui augmente dans l'ordre : gel de Potts, matrice isopentane, matrice méthylcyclohexane, C_6H_6 pur solide (à la température de N_2 liquide pour toutes ces matrices). Le fait que la première bande du spectre de la vapeur disparaisse dans le spectre



des états condensés confirme qu'il ne peut s'agir de la bande $o - o$ (interdite au moins dans la vapeur), mais justifie l'hypothèse d'une vibration $o - o + 606\ cm^{-1}$, résultant de l'interaction avec la vibration Σ_{2g}, interaction qui rend la transition permise ([6]), ([7]), mais qui disparaît à l'état solide. Quant à la transition $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ (1850 Å), fortement permise ([2]), ([6]), ([8]), elle subit comme la première bande, un déplacement d'ensemble vers les faibles fréquences, mais alors que dans la vapeur cette bande présente un seul maximum à 56 000 cm^{-1}, une structure apparaît à l'état condensé. Elle pourrait être une structure de vibration favorisée par les basses températures. La séparation représente la fréquence de $\nu_{8\perp}$, qui est égale à 848,9 cm^{-1} à l'état liquide.

Enfin dans les conditions expérimentales, où nous avons opéré, on observe la disparition des séries de Rydberg à l'état condensé, sur le benzène comme sur les halogénures d'alcoyle.

Remarquons, que le déplacement vers les faibles fréquences des deux systèmes de bandes du benzène est en complète opposition avec les résultats obtenus pour les halogénures d'alcoyle ([1]), pour lesquels le déplacement des bandes a lieu au contraire vers les grandes fréquences, lorsqu'on passe du gaz à l'état condensé.

Cette différence de comportement peut être attribuée au fait que dans le cas du benzène, molécule non polaire, seules les forces de dispersion interviennent. Les halogénures d'alcoyle, par contre, sont des molécules fortement polaires à l'état de base (moment polaire permanent de ICH_3 : $1{,}60.10^{-18}$ C. G. S.) contrairement aux produits de dissociation (radical CH_3 et atome d'halogène faiblement excité). Le potentiel des forces de Keesom ([9]), dû au moment polaire permanent, intervient dans un sens opposé aux forces de dispersion ([10]) et peut être prédominant.

Ces résultats ne constituent qu'une étude préliminaire et doivent être repris à des températures beaucoup plus basses.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) N. Astoin, J. Granier et M. Cordier, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 506.
(2) L. W. Pickett, M. Muntz et E. M. Mc Pherson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4862.
(3) J. Romand et B. Vodar, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 930.
(4) V. J. Hammond et W. C. Price, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 605.
(5) W. J. Potts, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 73.
(6) C. C. J. Roothaan et R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 118.
(7) H. Sponer, *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 705.
(8) W. C. Price et W. D. Walsch, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 191, 1947, p. 22.
(9) F. London, *Z. Phys.*, 63, 1930, p. 245.
(10) B. Vodar, *Thèse*, Paris, 1944.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Mesure, par effet Mössbauer, de champs locaux dans divers composés du fer.* Note (*) de M. **Ionel Solomon**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons observé l'effet Mössbauer dans des substances : *a.* où le champ local est nul; *b.* où la valeur instantanée du champ local n'est pas nulle, mais où, par suite des fluctuations rapides, l'effet moyen de ce champ est nul; *c.* dans un grenat où les valeurs du champ local ont été mesurées pour les deux sites.

Des études de spectres d'absorption Mössbauer (¹) ont été poursuivies avec l'appareil décrit précédemment (²) dans le but de mesurer les champs locaux dans différents composés du fer. Ces mesures doivent servir de point de départ à des études de résonance nucléaire magnétique du ^{57}Fe (abondance naturelle, 2,25 %) dans ces composés.

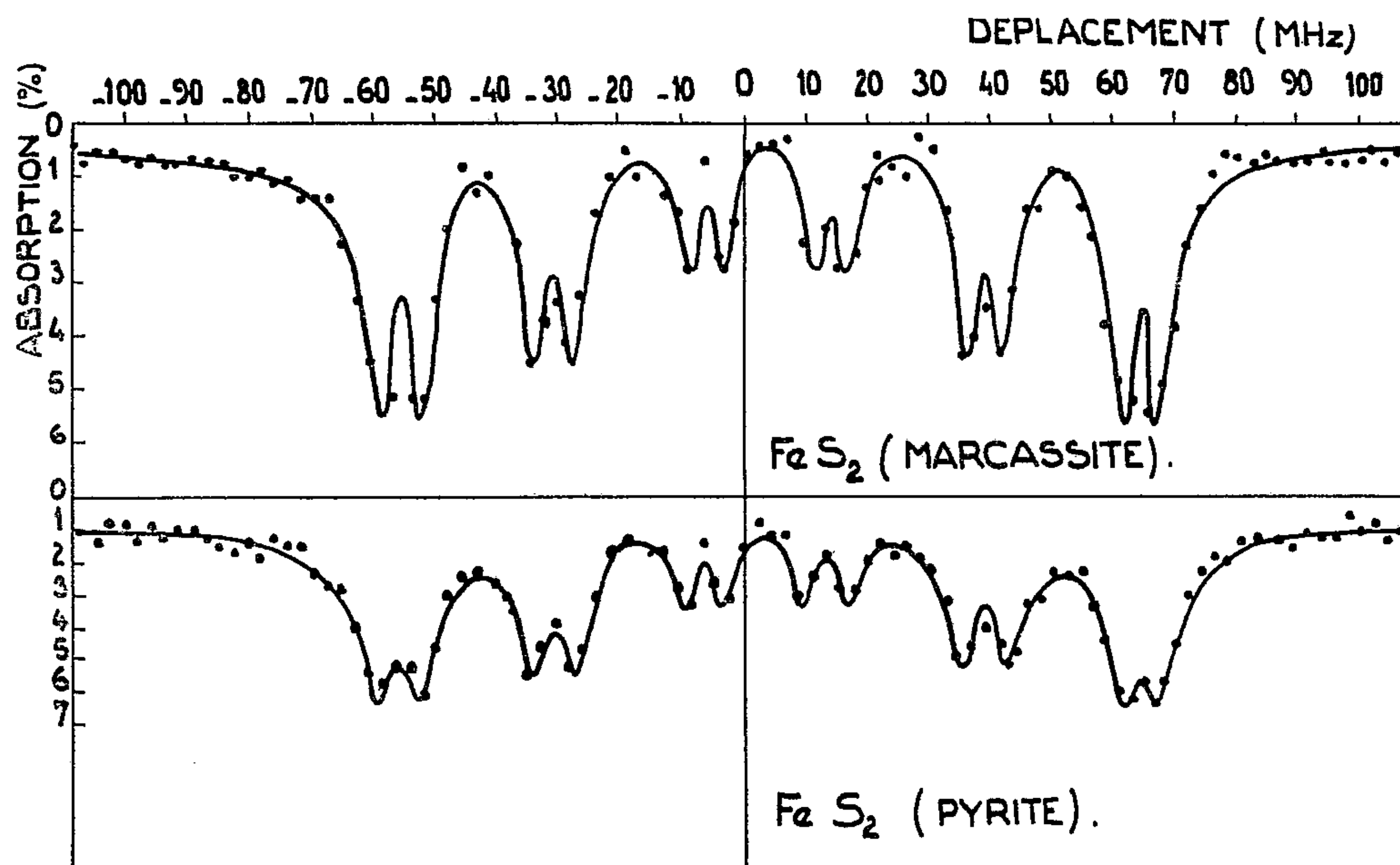


Fig. 1. — Absorption par un écran fixe de pyrite ou de marcassite (épaisseur d'environ 10 mg/cm² de fer) du γ de 14,4 keV émis par une source de fer métallique en mouvement. Les vitesses sont comptées positives lorsque la source s'approche de l'écran.

Des améliorations successives dans la stabilité du système de comptage, ainsi que dans la linéarité du déplacement de la source ont permis d'obtenir des spectres d'absorption de la pyrite et de la marcassite (²) beaucoup plus satisfaisants que précédemment (*fig.* 1) donnant les valeurs d'interactions quadrupolaires plus précises :

$$\Delta_{\text{pyrite}} = 6,9 \pm 0.2 \text{ MHz},$$
$$\Delta_{\text{marcassite}} = 5.9 \pm 0.2 \text{ MHz}.$$

Dans le fer métallique, les noyaux de ^{57}Fe sont soumis à un champ local de 330 kOe et les γ sans recul, émis par une source de fer métallique,

présentent une structure à six raies d'intensités : 3, 2, 1, 1, 2, 3. Le spectre d'absorption obtenu avec une telle source et un écran fait d'une substance où les noyaux de fer sont soumis à un champ effectif nul (écran à une seule fréquence d'absorption) sera donc composé des six raies de la source de fer métallique. C'est ce qu'on a obtenu (*fig.* 2) avec deux écrans, dans

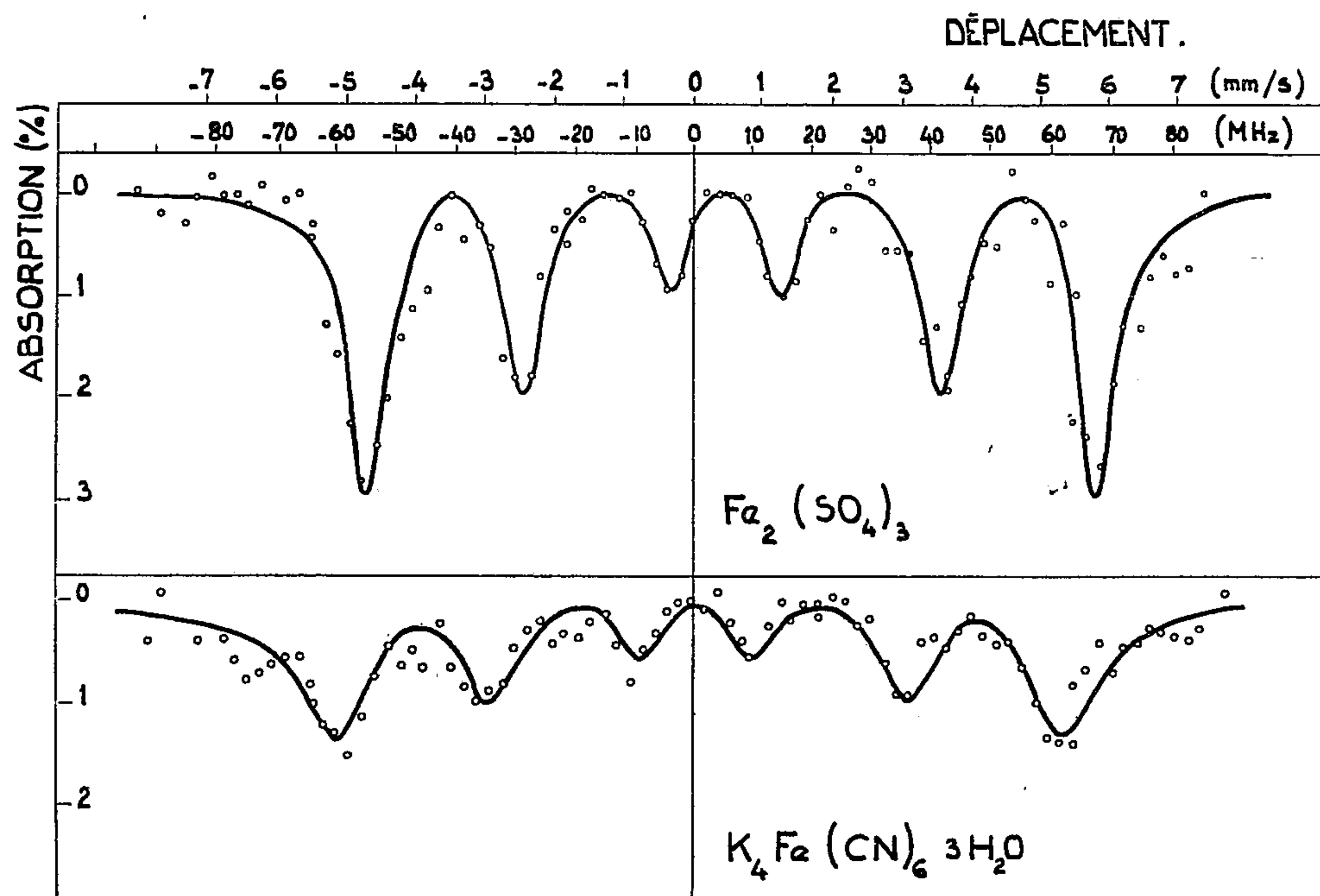


Fig. 2. — Mêmes conditions que pour la figure 1 avec un écran de sulfate ferrique (18 mg/cm² de fer) et un écran de ferrocyanure de potassium (15 mg/cm² de fer).

lesquels l'absence de champ effectif à l'emplacement des noyaux de fer est due, pour les deux substances, à des causes très différentes :

a. Dans le ferrocyanure de potassium $K_4Fe(CN)_6$, $3H_2O$, il n'y a pas de champ magnétique interne, car ce composé est diamagnétique.

b. Par contre, pour l'ion Fe^{+++} du sulfate de fer, $Fe_2(SO_4)_3$, qui est paramagnétique à la température ordinaire, le champ local instantané n'est pas nul. Mais comme la fluctuation de ce champ local est beaucoup plus rapide que la fréquence de transition Zeeman des spins nucléaires dans ce champ local, l'effet moyen de ce champ est nul [2].

On remarquera, sur la figure 2, l'absence de déplacement « isomérique chimique » [2] pour le ferrocyanure (ce qui indique une valeur $\psi^2(0)$ voisine de celle du fer métallique). Pour le sulfate on trouve un déplacement de $6{,}2 \pm 0{,}2$ MHz.

Lorsque l'écran présente plusieurs raies d'absorption (structure due, par exemple, aux champs locaux à mesurer) l'emploi d'une source monochromatique devient nécessaire, si l'on veut éviter un spectre d'absorption

dont la complication rend l'interprétation très difficile. Une telle source a été réalisée, comme pour la source de fer métallique ([2]), par irradiation, dans le Van de Graaff de Saclay, d'une lame d'acier inoxydable.

L'acier inoxydable est paramagnétique, mais le champ local effectif est annulé par sa fluctuation rapide, comme dans le cas du sulfate ferrique.

Avec cette source, nous avons pu mesurer (*fig.* 3) le champ local aux deux sites du fer dans le grenat de fer et d'yttrium, $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$.

Site A, intensité relative 3, $H_A = 390 \pm 7\,kOe$;
Site B, » » 2, $H_B = 490 \pm 7\,kOe$.

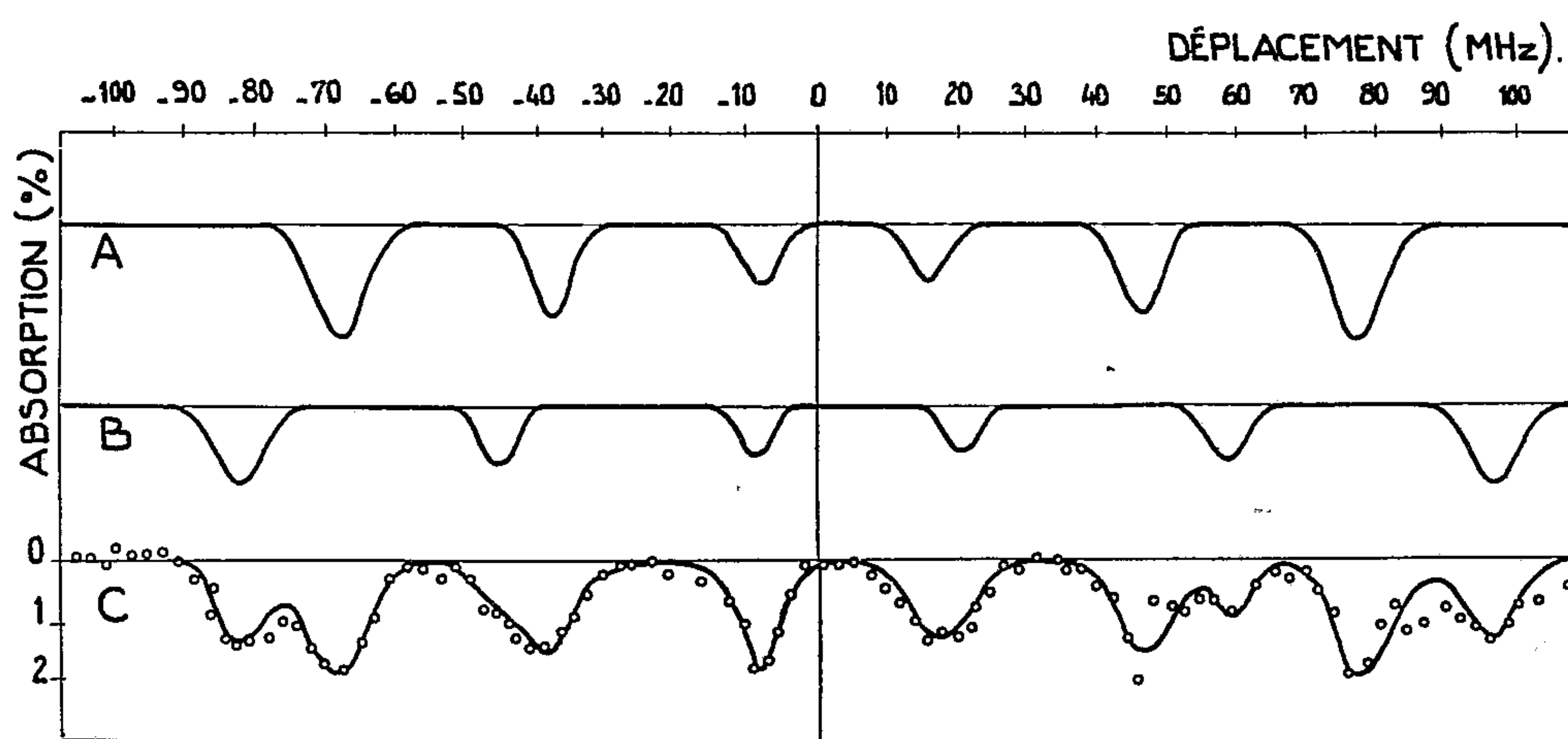


Fig. 3. — La source est en acier inoxydable, émettant un γ monochromatique. L'écran est formé de grenat de fer et d'yttrium en poudre (15 mg/cm² de fer).
On voit que les points expérimentaux sont compatibles avec la courbe C, somme des courbes A et B, correspondant à deux sites d'intensités relatives 3 et 2 avec des champs internes $H_A = 390\,kOe$ et $H_B = 490\,kOe$.

Les déplacements isomériques correspondants par rapport au fer métallique sont

$$\delta_A = 3,2 \pm 0,3\,MHz, \qquad \delta_B = 5,2 \pm 0,3\,MHz.$$

Une étude similaire est en cours sur la magnétite (Fe_3O_4) où les résultats préliminaires semblent donner au moins deux sites A et B :

$H_A = (470 \pm 20)\,kOe$, Intensité relative : $1,3 \pm 0,5$;
$H_B = (450 \pm 20)\,kOe$, » » $1,8 \pm 0,5$.

Les raies obtenues avec une poudre sont larges et le spectre d'absorption est difficile à interpréter.

Dans ces deux composés, la résolution est insuffisante pour détecter l'effet d'une interaction quadrupolaire.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

([1]) Pour un article de revue sur le sujet, *voir* par exemple, E. Cotton, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 23.

([2]) I. Solomon, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3828.

LUMINESCENCE. — *Photoluminescence verte du fluorogermanate de magnésium à diverses températures.* Note (*) de MM. **Georges Déjardin**, **Joseph Janin** et **Jean-Claude Souillat**, transmise par M. Louis Néel.

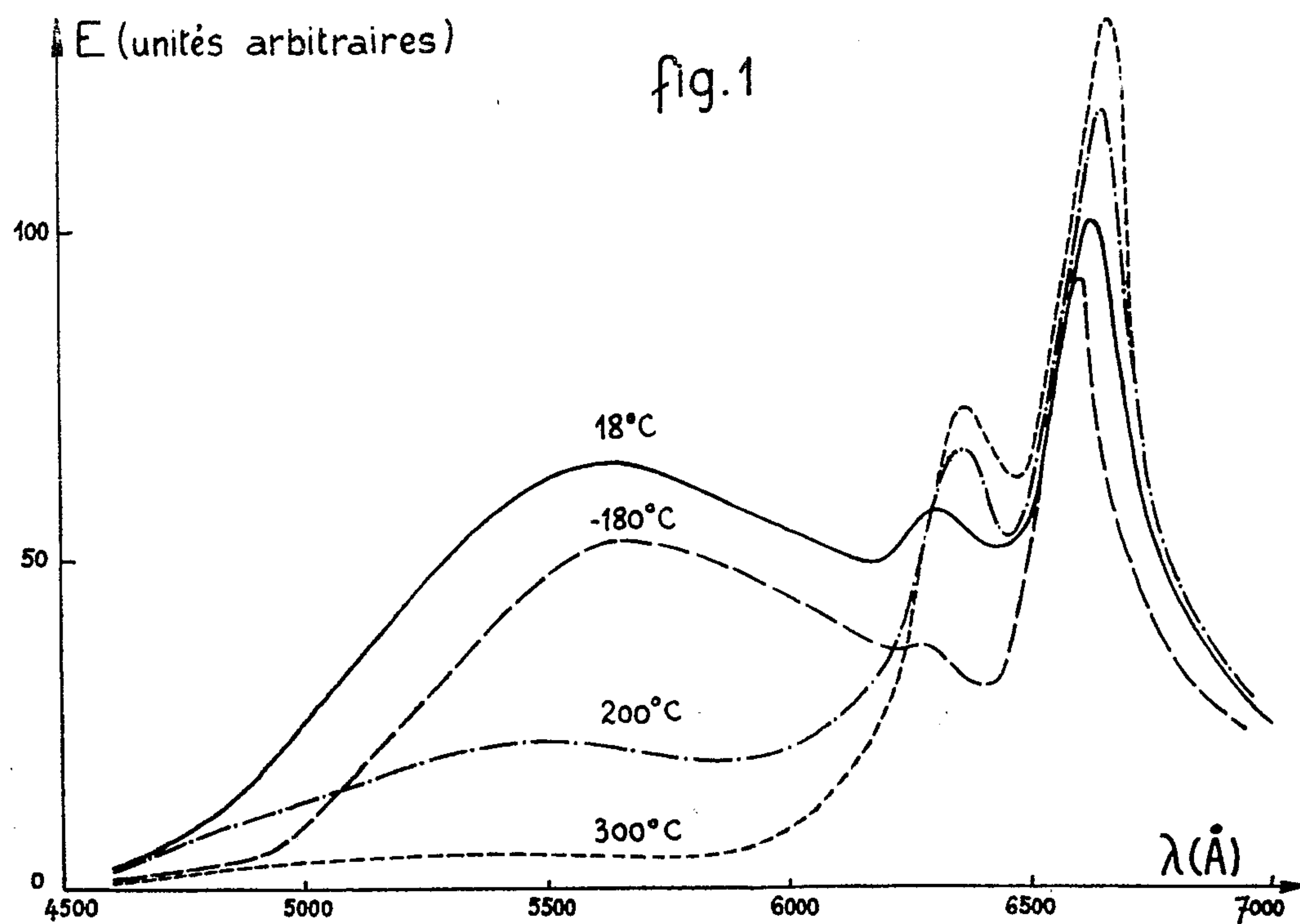
Nous disposions d'échantillons de fluorogermanate de magnésium préparés, dans les mêmes conditions, avec des matériaux de grande pureté. L'activateur manganèse n'avait pas été introduit dans l'un d'entre eux, que nous appellerons le produit de base B, tandis que les autres avaient été obtenus en ajoutant aux matériaux des doses de carbonate de manganèse telles que la concentration de l'activateur s'échelonne de 0,05 à 0,4 %. Le produit B, soumis au rayonnement d'une lampe de Wood, présente une fluorescence *jaune*; son spectre d'émission comprend les bandes rouges caractéristiques du manganèse tétravalent (1) et une très large bande s'étendant de 4 700 à 6 200 Å, avec un maximum d'intensité vers 5 600 Å. Cette bande « verte » existe aussi dans l'émission des produits *activés*, mais son intensité décroît rapidement à mesure que la concentration en manganèse augmente.

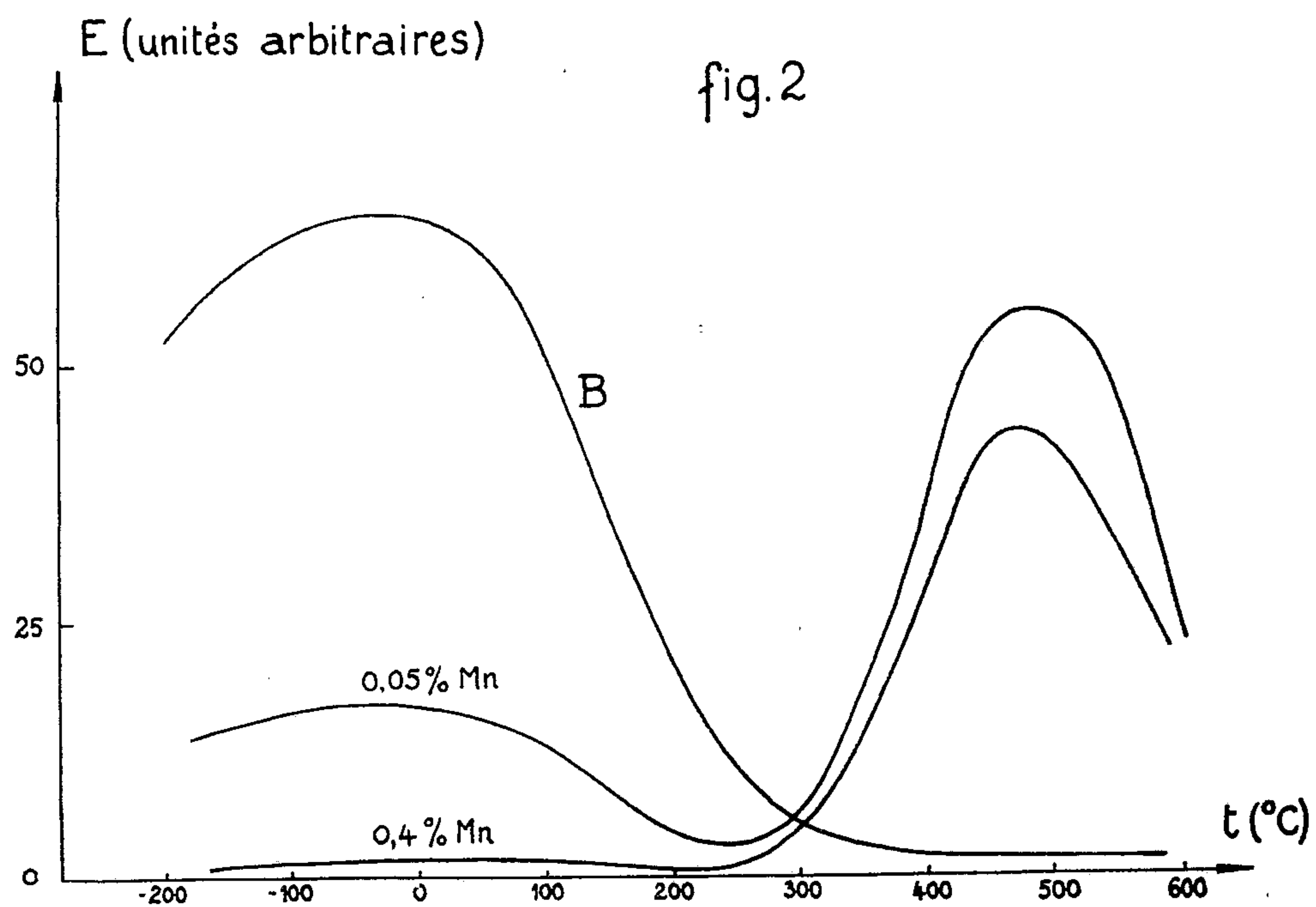
Nous avons étudié la photoluminescence des divers produits dans un intervalle de température s'étendant de — 180 à 600° C. Pour les températures supérieures à la température ambiante, une quantité invariable (0,8 g) de poudre était déposée, par sédimentation, sur un disque de pyrex (diamètre : 20 mm) placé dans une enceinte de silice fondue chauffée électriquement et reliée à une installation de vide; la température de la couche était déterminée à l'aide d'un thermocouple fixé sur le disque. Aux basses températures, nous avons utilisé un vase de Dewar métallique muni d'une fenêtre de quartz, le dépôt étant alors effectué sur une portion de la paroi interne du vase.

Le rayonnement excité par la lampe de Wood (3 650 Å) a été analysé au moyen d'un monochromateur associé à un photomultiplicateur dont on avait déterminé la sensibilité spectrale dans les conditions d'emploi (lampe à incandescence étalonnée et diffuseur de magnésie). La figure 1 représente, pour le produit B placé dans le vide, la répartition spectrale de l'énergie, qui demeure d'ailleurs inchangée si l'on admet dans l'enceinte de l'azote ou de l'air. A la température ordinaire, l'intensité de la bande verte est comparable à celle des bandes rouges; elle devient beaucoup plus faible à 200 et 300° C, tandis que celle des bandes rouges s'accroît, la lumière de fluorescence devenant alors légèrement *rouge*. De — 180 à 300° C, les intensités des deux bandes rouges principales (maximums voisins de 6 300 à 6 600 Å) augmentent régulièrement. Avec les produits *activés*, il n'en est ainsi que pour la première de ces bandes, l'autre (6 600 Å) s'affaiblissant constamment à température croissante (2). La figure 2 représente les variations de l'intensité maximale de la bande verte en

fonction de la température. Elle montre que, pour les produits *activés*, cette intensité devient beaucoup plus forte aux températures élevées et passe par un maximum vers 500° C.

Les spectres d'excitation ont été enregistrés à la température ordinaire





en projetant le spectre d'une lampe à hydrogène sur une couche de la substance recouvrant une lame mince de verre. Un filtre Wratten, en contact avec l'autre face de la lame, sépare celle-ci d'une émulsion photographique convenable; on choisit le filtre de manière que les radiations rouges *ou* vertes soient transmises. On sait que la fluorescence due au manganèse tétravalent est excitée par les radiations ultraviolettes (maximum vers 2 800 Å) et celles de la portion la plus réfrangible du spectre visible (autour de 4 200 Å). Le spectre d'excitation de l'émission verte comprend aussi deux bandes se manifestant par un maximum vers 2 550 Å et un autre, beaucoup plus faible, vers 3 600 Å. Si l'on considère, en outre, les spectres de réflexion diffuse, on constate que, pour les produits *activés*, les deux bandes vers 2 800 et 4 200 Å sont bien marquées, mais que la bande vers 2 550 Å apparaît seule assez nettement avec le produit B. D'ailleurs, dans ce dernier cas, l'absorption est peu importante, ce qui conduit à penser que les centres « verts » sont en petit nombre ou que la probabilité de la transition responsable de l'émission verte est relativement faible. Des investigations sont en cours en vue de rechercher l'origine de cette émission.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) Des traces de manganèse préexistent sans doute dans les matériaux, ou peuvent résulter d'une légère contamination au cours de la préparation des échantillons.

(2) G. Barbe, *Thèse de doctorat de 3e cycle*, Lyon, 1959.

ÉLECTRONIQUE NUCLÉAIRE. — *Discrimination de formes avec un scintillateur minéral* (CsI). *Application au tracé de spectres* α *ou de spectres de protons en présence de rayons* γ. Note (*) de MM. **Francis Cambou**, **Jean-Pierre Crettez** et **Georges Ambrosino**, présentée par M. Francis Perrin.

La forme de la scintillation lumineuse produite par les particules ionisantes dans l'iodure de cæsium est différente pour les protons, les α, les électrons. Un circuit tirant partie de cette différence permet de supprimer le fond γ lorsqu'on mesure un spectre de particules α ou de protons. Le spectre des protons de recul dus à des neutrons de 3 MeV est présenté.

Dans un cristal organique, la décroissance, en fonction du temps, de l'émission lumineuse provoquée par une particule ionisante peut grossièrement se décomposer en deux exponentielles, une rapide et une lente. L'importance de la composante lente est d'autant plus grande que le pouvoir ionisant des particules incidentes est plus élevé. Cette propriété a été exploitée par différents auteurs (1), (2), (3), (4) pour discriminer les impulsions dues aux neutrons de celles dues aux rayons γ.

Dans un scintillateur minéral, l'émission lumineuse peut souvent aussi être décomposée en deux exponentielles. Storey, Jack et Ward (7) ont obtenu les résultats suivants avec un cristal de CsI.

Particule incidente.	Electron (0,66 MeV).	Proton (2,2 MeV).	α (4,8 MeV).
Temps de vie court (μs)....	0,70 ± 0,025	0,52 ± 0,01	0,425 ± 0,01
Temps de vie long (μs).....	7	7	7
Importance relative de la composante longue (%) ..	50	30	25

Nous avons nous-mêmes, obtenu des valeurs très comparables. A l'inverse des scintillateurs organiques, c'est la scintillation induite par des particules peu ionisantes qui s'atténue le plus lentement.

Notre dispositif de discrimination de formes utilise cette propriété, grâce à une combinaison linéaire des impulsions prises sur l'anode d'un photomultiplicateur 56 AVP équipé d'un cristal CsI et de celles prises sur la 13e dynode (*fig.* 1). L'ensemble du circuit de la 13e dynode est équivalent à un intégrateur d'environ 5 μs; l'amplitude de ses impulsions comporte une part notable de la composante lente et diffère selon la nature de la particule incidente. Le circuit anodique se comporte comme un circuit intégrateur à constante de temps plus petite (1 μs environ dans les conditions de réglage) suivi d'un circuit détecteur qui fournit des impulsions dont la forme est pratiquement la même quelle que soit la nature de la particule incidente. Pour un réglage convenable, l'impulsion anodique a la même forme et la même amplitude que celle fournie par la dynode dans le cas des rayons γ; le signe des impulsions étant évidemment opposé,

leur combinaison fournit un signal pratiquement nul pour les rayons γ et négatif pour les particules α ou les protons qui comportent un pourcentage de composante longue plus faible (*fig.* 2).

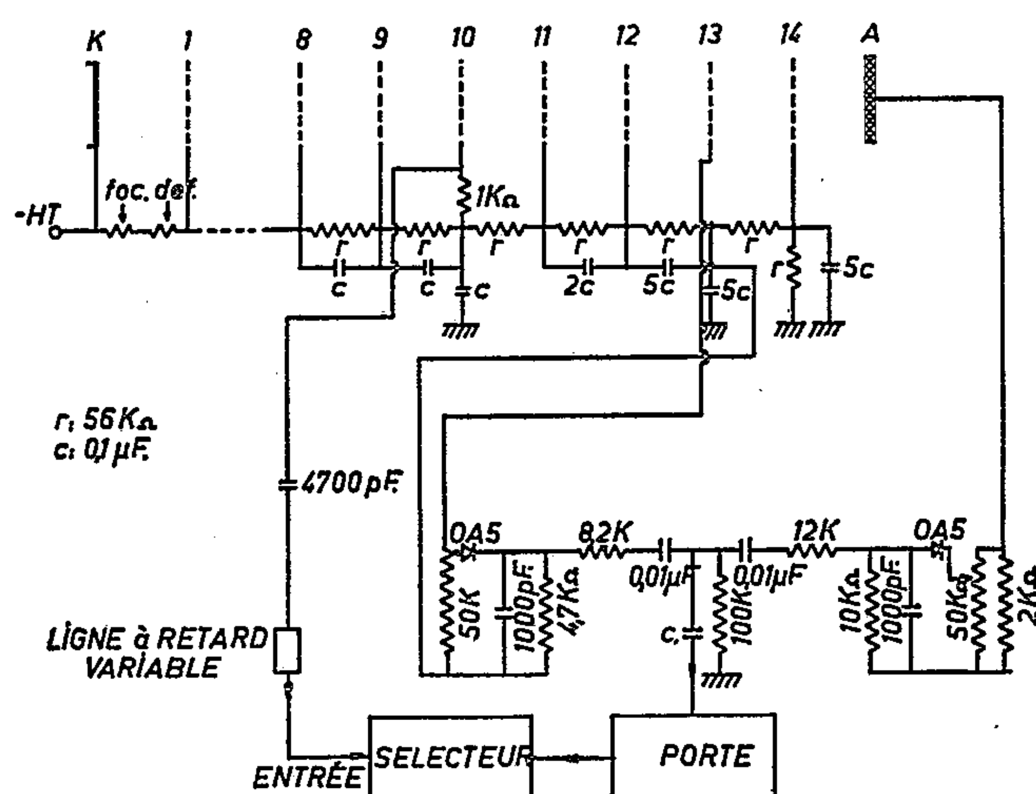


Fig. 1. — Schéma du montage.

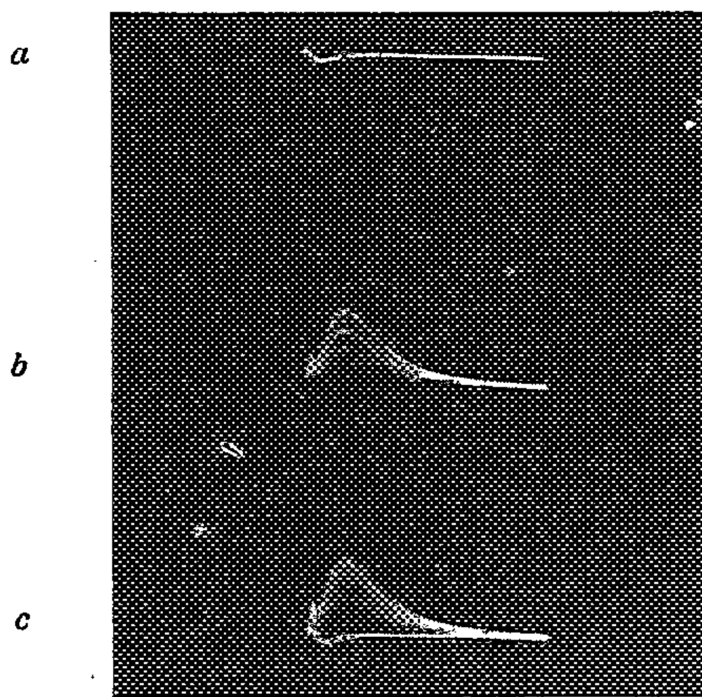


Fig. 2. — Photographie des signaux fournis par le circuit discriminateur de formes :

a. γ du ^{22}Na.

b. α du Pu ralentis par une épaisseur d'aluminium telle que sur une voie linéaire, la hauteur des impulsions qu'ils créent soit du même ordre que celle des impulsions induites par les γ de 1,28 MeV.

c. $\alpha + \gamma$.

Il est clair qu'un réglage différent pourrait rendre nuls les signaux dus aux particules α et positifs ceux dus aux électrons.

Application au tracé des spectres α ou des spectres de protons en présence d'un fond γ important. — Une sortie sur la 10e dynode fournit une représentation linéaire du spectre des impulsions lumineuses. Le signal distin-

guant la nature des particules permet d'éliminer de ce spectre la partie due aux rayons γ par l'emploi d'une porte.

L'expérience a été faite avec une source α en présence d'un fond γ important (*fig.* 3) et avec des protons de recul créés par les neutrons de la réaction *d-d* (*fig.* 4) dans un radiateur hydrogéné mince fixé contre le cristal.

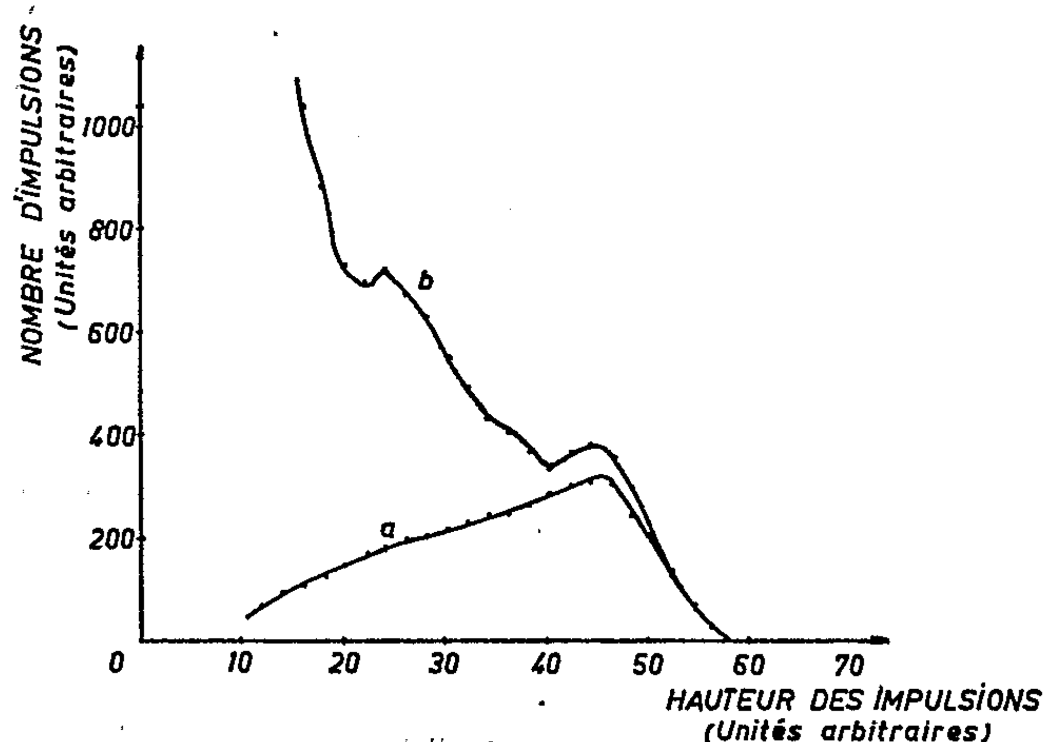


Fig. 3. — Spectre d'une source de particules α ralenties par des écrans d'aluminium en présence des rayons γ du ^{22}Na :

a. avec coïncidence; *b.* sans coïncidence.

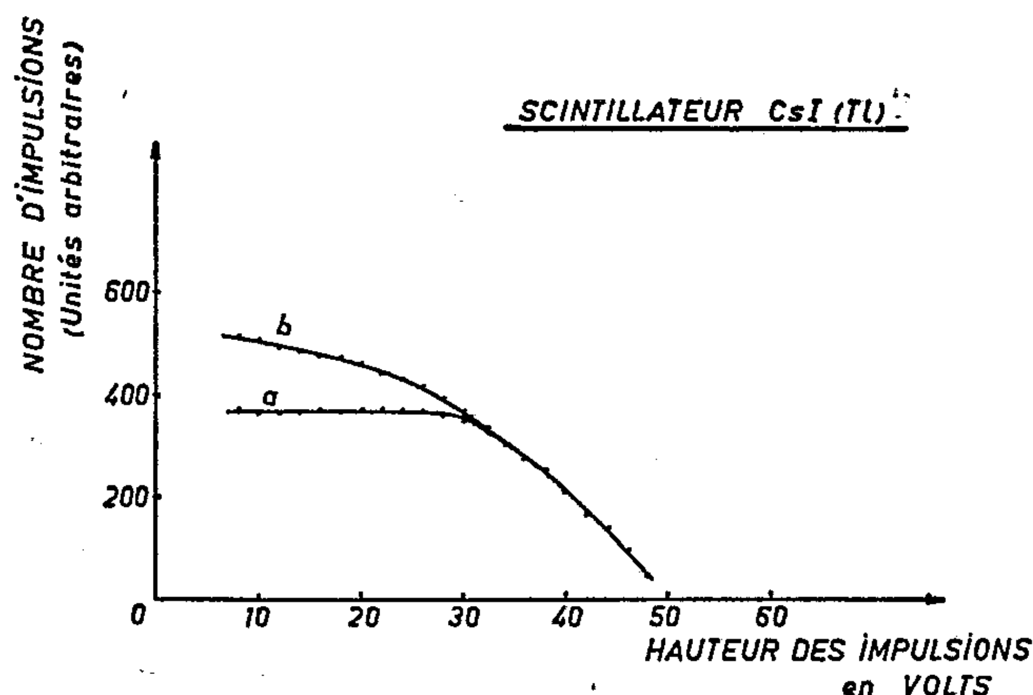


Fig. 4. — Spectre des protons de recul créés dans un radiateur mince en contact avec le cristal par les neutrons de la réaction *d-d*.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) M. Forte, *Studia Ghisleriana*, 4e série, 2, 1959, p. 281-305.
(2) F. Brooks, *Nuclear Instruments and Methods*, 4, 1959, p. 151.
(3) G. Ambrosino, F. Cambou et J. P. Crettez, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 703.
(4) H. W. Broek et C. E. Anderson (non encore publié).
(5) Storey, Jack et Ward, *Proc. Phys. Soc.*, 72, no 1, 1958, p. 1-9.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire des noyaux du fer 57 dans les champs locaux du grenat d'yttrium et de fer.* Note (*) de M. **Claude Robert**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons mis en évidence la résonance nucléaire des noyaux de ^{57}Fe dans le champ local de chacun des deux sous-réseaux magnétiques du grenat d'yttrium et de fer. Les fréquences de résonances et les temps de relaxation ont été mesurés en fonction de la température.

1. *Introduction.* — L'interaction hyperfine dans une substance magnétique ordonnée crée un champ intense à l'emplacement du noyau (champ local). La résonance magnétique nucléaire dans ce champ (en l'absence de champ extérieur) a été mise en évidence et étudiée dans le cas du cobalt ([1]), du fer ([2]), ([3]), ([4]) et du nickel métalliques ([5]). Cette résonance possède les propriétés suivantes ([1]) :

— seuls les noyaux situés dans les parois de Bloch sont observés;

— l'intensité du champ de radiofréquence H_1^* effectivement vu par les noyaux est environ 1500 fois plus grande que l'intensité du champ de radiofréquence H_1 appliqué;

— un champ magnétique extérieur ne modifie pas la fréquence de résonance, en effet, sous l'action d'un champ extérieur, les parois se déplacent jusqu'à ce que le champ magnétique existant à leur niveau soit inférieur au champ coercitif.

Nous avons effectué des expériences analogues sur le grenat d'yttrium et de fer, de formule 5 Fe_2O_3, 3 Y_2O_3, dont les propriétés magnétiques sont bien connues ([6]).

Ce grenat est ferrimagnétique, les ions magnétiques Fe^{3+} étant répartis sur deux sortes de sites, octaédrique 16 *a* et tétraédrique 24 *d*, formant deux sous-réseaux d'aimantations opposées; les proportions relatives des ions sont respectivement 2 et 3 pour ces deux sous-réseaux.

On peut donc prévoir deux champs locaux, donc deux fréquences de résonance pour les noyaux de ^{57}Fe (l'isotope 57, le seul pourvu d'un moment magnétique, se trouve en proportion de 2,25 % dans le fer naturel).

L'étude du spectre Mössbauer du grenat, effectuée par I. Solomon ([7]) au Centre d'Études nucléaires de Saclay, a permis de prévoir ces fréquences à 2 MHz près. Nous avons ensuite trouvé les deux résonances dont les fréquences sont, pour les sites *a* et *d*, respectivement 67,2 et 54,15 MHz, à la température ordinaire.

2. *Appareillage.* — L'échantillon de grenat a été préparé à Saclay sous forme de poudre; il contient une faible proportion de Fe_2O_3 non combiné.

Nous avons employé une méthode d'écho de spins qui permet une détermination précise des temps de relaxation T_1 et T_2 et de la largeur inhomogène des raies. De plus, on explore ainsi rapidement un domaine de fréquence

donné : une impulsion de radiofréquence de durée θ couvre un domaine de fréquence de l'ordre de $1/\theta$, la fréquence de résonance restant bien déterminée par la fréquence de l'écho.

3. *Variation des fréquences de résonance avec la température.* — Écrivons l'hamiltonien de couplage entre le spin nucléaire $\vec{I}$ et le spin électronique $\vec{S}$ pour un site donné :

$$\mathcal{H} = \hbar A \vec{I} . \vec{S}. \tag{1}$$

Par suite du fort couplage d'échange entre les spins électroniques, chaque spin nucléaire ne « voit » que la valeur moyenne $\langle \vec{S} \rangle$ du vecteur $\vec{S}$, prise sur le sous-réseau correspondant et l'hamiltonien (1) est à remplacer par

$$\mathcal{H}' = \hbar A \vec{I} \langle \vec{S} \rangle. \tag{2}$$

La valeur moyenne de $\vec{S}$ étant proportionnelle à l'aimantation spontanée du sous-réseau considéré, la fréquence de résonance l'est aussi (si l'on suppose la constante de couplage A indépendante de la température). Les fréquences de résonances ont été mesurées entre 1,7 et 400° K (*fig.* 1) et comparées aux aimantations spontanées des sous-réseaux calculées par R. Pauthenet (6). Nous avons, en outre, calculé la variation de l'aimantation

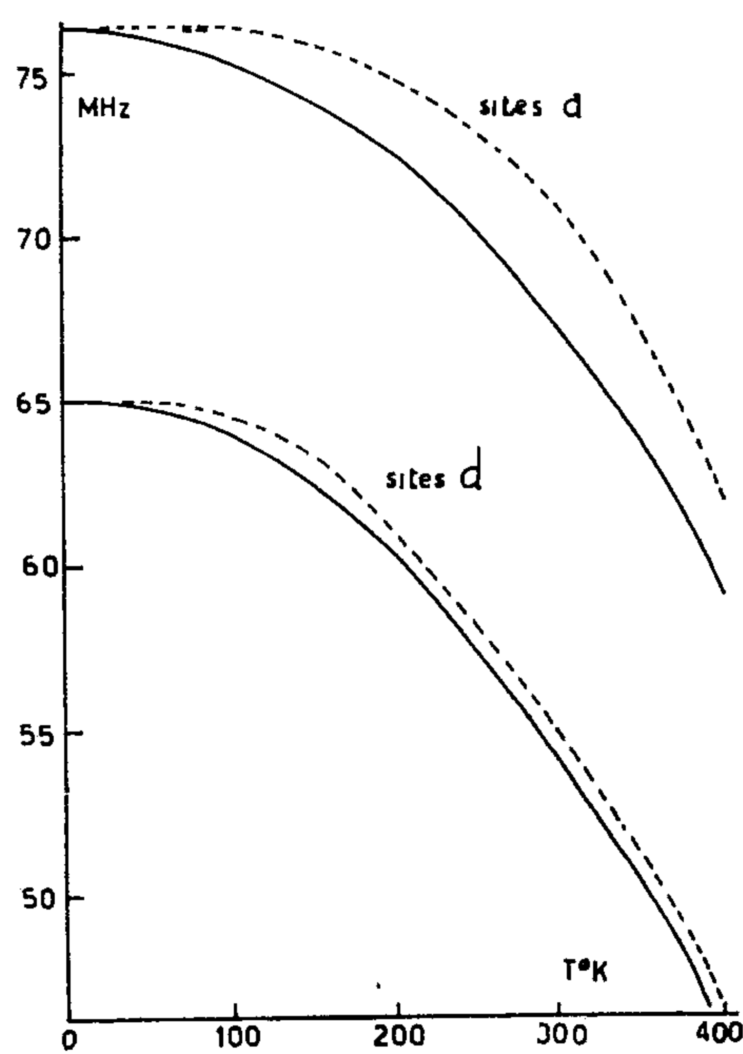


Fig. 1.

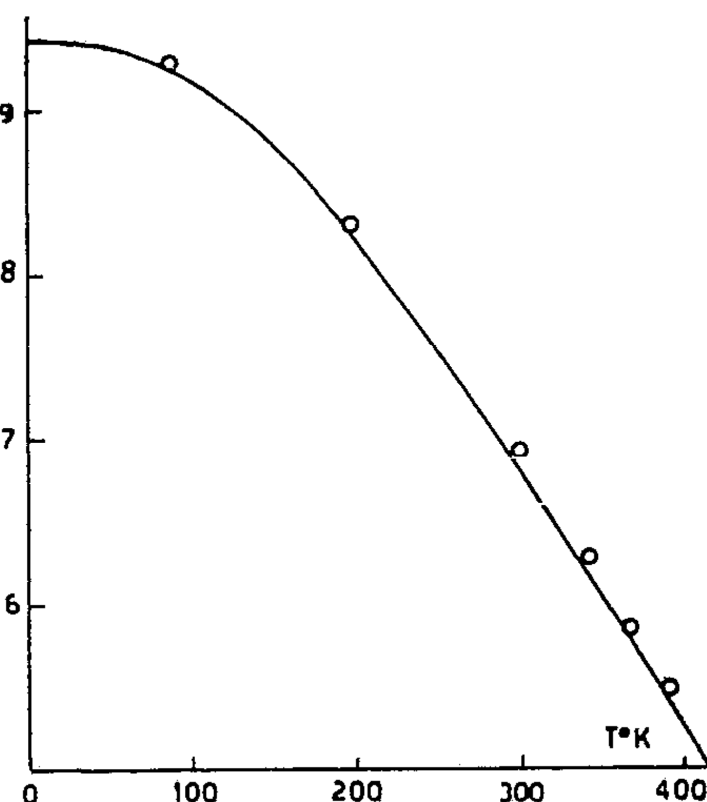


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes en trait plein : fréquences de résonances expérimentales. Courbes en pointillés : fréquences de résonances déduites des calculs de R. Pauthenet.

Fig. 2. — La courbe représente la variation expérimentale de l'aimantation spontanée du grenat. Les points ont été calculés par différence des aimantations des deux sous-réseaux (aimantations obtenues par les mesures de fréquence).

spontanée du grenat en fonction de la température par différence entre les aimantations des deux sous-réseaux données par les fréquences de résonance (*fig.* 2).

4. *Temps de relaxation.* — Les temps de relaxation mesurés sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans le cas du nickel et du fer métalliques, comme le montre le tableau ci-dessous :

		Site *a* grenat.	Site *d* grenat.	Fer.	Nickel.
4°K	T_1 (ms)	12,2	24	29	11
	T_2 (ms)	1,4	3,8	$=T_1$	3,8
77°K	T_1 (ms)	2	2,53	1,8	1,4
	T_2 (μs)	400	900	$=T_1$	300

5. *Largeur de raie.* — La largeur de raie obtenue dans la résonance nucléaire des noyaux de ^{57}Fe dans le fer métallique était d'origine inhomogène, la largeur de l'écho dans ce cas était de 15 μs soit environ 100 gauss.

Ce même caractère se retrouve pour le grenat, les largeurs des échos étant, pour les sites *a* et *d*, respectivement 4 et 12 μs correspondant à 250 et 80 gauss.

L'inhomogénéité du champ de résonance dans le grenat ne peut s'expliquer, comme il avait été proposé pour les substances métalliques ([8]), par des variations du champ magnétique macroscopique à l'intérieur de l'échantillon; en effet dans cette hypothèse, les inhomogénéités seraient les mêmes pour les deux sites.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) A. M. Portis et A. C. Gossard, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, 205 S.
(2) C. Robert et J. Winter, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3831.
(3) A. C. Gossard et A. M. Portis, *Phys. Chem. Solids* (sous presse).
(4) C. Robert et J. Winter, *Colloque Ampère*, Pise, 1960 (sous presse).
(5) L. J. Bruner, J. I. Budnick et R. J. Blume, *Phys. Rev.* (sous presse).
(6) R. Pauthenet, *Ann. Phys.*, 3, 1958, p. 424.
(7) I. Solomon, *Voir* Communication précédente.
(8) J. Friedel et P. G. de Gennes, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1283.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Extraction de l'acide pertechnétique par l'alcool isoamylique et la méthylisobutylcétone.* Note (*) de Mlle SUZANNE TRIBALAT, présentée par M. Francis Perrin.

L'acide pertechnétique $HTcO_4$, comme l'acide perrhénique, est extractible en milieu acide par certains solvants organiques peu miscibles à l'eau. En milieu acide sulfurique, l'extraction par l'alcool isoamylique peut être quantitative. Dans les mêmes conditions, le molybdène (VI) n'est que peu extrait.

A la suite de travaux concernant l'extraction de l'acide perrhénique par différents solvants (1), nous avons examiné, en 1958, le comportement de l'acide pertechnétique dans les mêmes conditions.

Quelques essais d'extraction par solvants variés avaient été rapportés par Morgan, Sizeland et Willis (2). Par ailleurs, Faddeeva et Pavlov employèrent la méthyléthylcétone pour séparer quantitativement le technétium (VII) en milieu carbonate alcalin concentré (3). De très grandes quantités de sels étrangers accompagnent alors le technétium extrait.

Nous avons utilisé deux sources de technétium fournies par le Commissariat à l'Énergie atomique :

1° de l'oxyde molybdique MoO_3 irradié par neutrons contenant ^{99m}Tc de période 6 h;

2° du molybdène métallique irradié par protons contenant ^{97m}Tc de période 90 jours.

Après dissolution et oxydation, le technétium présent était séparé, soit par distillation du technétium (VII) en milieu acide sulfurique concentré (4), soit par extraction du pertechnétate de tétraphénylarsonium par le chloroforme suivie de la récupération des ions TcO_4^- par lavages à l'eau du solvant (5).

Détermination des coefficients d'extraction. — Le coefficient d'extraction F est défini comme le rapport entre les concentrations à l'équilibre du technétium présent respectivement dans le solvant et dans l'eau.

Nous avons étudié la variation de ce coefficient d'extraction en fonction de l'acidité de la phase aqueuse à extraire, laquelle était déterminée après extraction.

Des volumes égaux de phase aqueuse et de solvant étaient agités pendant 30 à 45 mn. Après séparation des phases, le technétium était dosé dans chacune d'elles par mesure de son activité γ au moyen d'un compteur à cristal creux : chaque essai d'extraction portait sur des quantités totales de technétium comprises entre 0,2 et 0,02 μC.

Les courbes de variation de F en fonction de l'acidité de la phase aqueuse sont données sur la figure pour les extractions suivantes :

— par l'alcool isoamylique en milieu acide sulfurique (courbe 1);

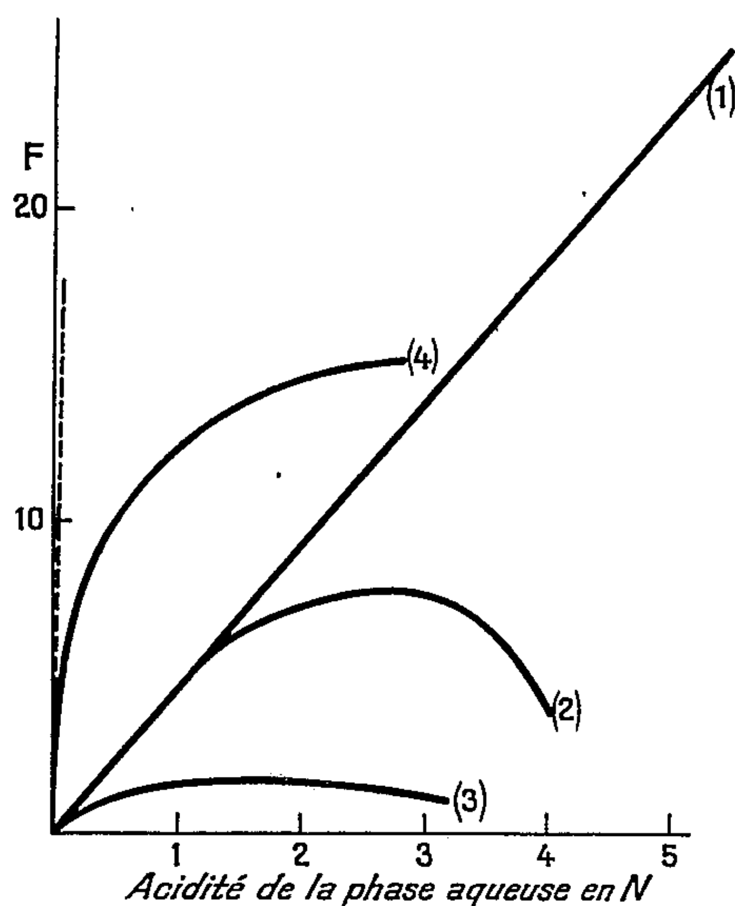
— par l'alcool isoamylique en milieu acide chlorhydrique (courbe 2);

— par l'alcool isoamylique en milieu acide perchlorique (courbe 3);

— par la méthylisobutylcétone en milieu acide fort (courbe 4).

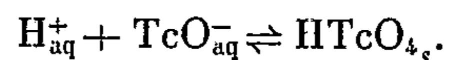
Nous remarquons que les trois premières courbes sont analogues à celles obtenues dans le cas de l'acide perrhénique : les acides tels que HCl, $HClO_4$, dont l'extraction, quand ils sont purs, tend vers une limite lorsque leur concentration augmente, limitent eux-mêmes l'extraction du technétium (VII) en fonction de l'acidité. Par contre, l'acide sulfurique permet une extraction quantitative et la séparation technétium (VII) — molybdène (VI) [1].

Nous avons vérifié que les valeurs de F obtenues pour les trois premières courbes, étaient les mêmes, qu'on parte d'une solution aqueuse ou d'une solution alcoolique de technétium (VII) séparée par extraction.



Par contre, les résultats concernant la méthylisobutylcétone sont beaucoup moins reproductibles. De plus, nous avons constaté que si une même phase aqueuse était traitée deux fois de suite par le solvant, la valeur trouvée pour F était plus faible à la deuxième extraction. Il semble que le solvant exerce dans ce cas une action réductrice sur le technétium (VII), action favorisée par l'augmentation de l'acidité. Le technétium (VII) est en effet plus facilement réductible que le rhénium (VII) pour lequel cet effet n'a pas été observé.

L'extraction de l'acide pertechnétique par la méthylisobutylcétone est moins importante que ne l'imposerait la loi simple relative à l'équilibre



$$H^+_{aq} + TcO^-_{4_{aq}} \rightleftharpoons HTcO_{4_s}.$$

La droite $F = K(H^+)$ est ici la tangente à l'origine de la courbe expérimentale. Cette tangente peut être déterminée approximativement à partir des valeurs de F obtenues en milieu peu acide ($H^+ \sim 5.10^{-3}$ M). Dans ces

conditions, les résultats ne sont plus perturbés : la proportion de technétium non extractible doit être alors trop faible pour modifier sensiblement les valeurs de F, celles-ci étant proches de l'unité dans ce domaine. Nous avons trouvé $K \sim 400$ ($F_{\text{expérimental}} \sim 2$ pour $H^+ = 5.10^{-3}$ M et $I = 1$).

Vitesse d'hydratation de l'oxyde Tc_2O_7 *en milieu acide sulfurique.*— Lorsque nous avons déterminé les valeurs de F à partir de solutions de technétium (VII) préparées par distillation de l'oxyde en milieu sulfurique, nous avons trouvé des valeurs inférieures à celles attendues d'après la courbe (1). Mais les valeurs prévues étaient à nouveau obtenues dans le cas où l'on agitait les extraits alcooliques de technétium (VII) avec une phase aqueuse sulfurique.

D'autre part, l'extraction augmentait avec le vieillissement des solutions sulfuriques de technétium (VII).

Nous avons donc supposé que la vitesse d'hydratation de l'oxyde Tc_2O_7 en acide $HTcO_4$ était lente par suite de la faible concentration de l'oxyde et de la forte teneur des solutions en acide sulfurique. La présence d'oxyde anhydre non extractible entraîne une diminution des coefficients d'extraction.

La mesure de F en fonction du temps permet de suivre la vitesse de l'hydratation : nous avons constaté que, vingt-quatre heures après la distillation, il restait encore 18 % de technétium non extractible.

Nos expériences ont été réalisées avec l'aide de Mlle Beydon dans les laboratoires du Commissariat à l'Énergie atomique.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) S. TRIBALAT, *Ann. Chim.*, 8, 1953, p. 642; S. TRIBALAT, *C. N. R. S.*, F. P., 1092, 1954, p. 284.

(2) F. MORGAN, M. L. SIZELAND et H. H. WILLIS (Harwell), *Atomic Energy Research Establ.* (*Gt. Bret.*), C/M, 96, 1957 et C. A. 52, 1958, p. 2590 *a*.

(3) M. C. FADDEEVA, O. H. PAVLOV et B. B. BAKUNINA, *J. Neorg. Khim.*, 3, 1958, p. 165.

(4) D. L. LINCOLN et W. H. SULLIVAN, N.N.E.S., P.P.R., *The Fission Products*, Book II, p. 778 et L. E. GLENDENIN, Book III, p. 1936-1951, et depuis notre travail : G. E. BOYD, Q. V. LARSON et E. E. MOTTA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 809.

(5) S. TRIBALAT et J. BEYDON, *Anal. Chim. Acta*, 8, 1953, p. 22.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Utilisation d'une résine échangeuse d'anions pour la séparation d'un mélange d'acides; application à un mélange d'acides carboxyliques.* Note (*) de Mlle **Françoise Lesquibe**, présentée par M. Georges Champetier.

En vue de recherches sur l'oxydation du glucose par les oxydes d'azote, étude d'une méthode générale d'analyse permettant, en particulier, de séparer les acides carboxyliques sans chauffage ni autre cause de détérioration, en fonction de leurs constantes d'ionisation.

On a indiqué dans une Note précédente deux méthodes permettant de tracer des courbes liant les rétentions de divers acides par une résine aux concentrations de leurs solutions et l'on a appliqué ces résultats à l'étude des déplacements d'équilibre faisant intervenir un ou deux acides.

Ce changement d'équilibre dans le cas de deux acides se ramène au changement dans le cas d'un seul et de proche en proche, il en est de même dans le cas de n acides. Par conséquent, si l'on chasse par un acide plus fort un mélange d'acides fixé sur une résine non saturée, il commence par sortir de l'eau; les divers acides sortent ensuite dans l'ordre des constantes d'ionisation croissantes en présentant des paliers d'équilibre caractérisés, chacun, par des éluats de même concentration, de même pH et de même constante d'ionisation K. La concentration de l'acide élué ne dépend que de celle de l'acide qui le déplace et sa valeur découle de la position du point d'intersection de la droite d'équivalence avec la courbe de rétention de l'acide déplacé.

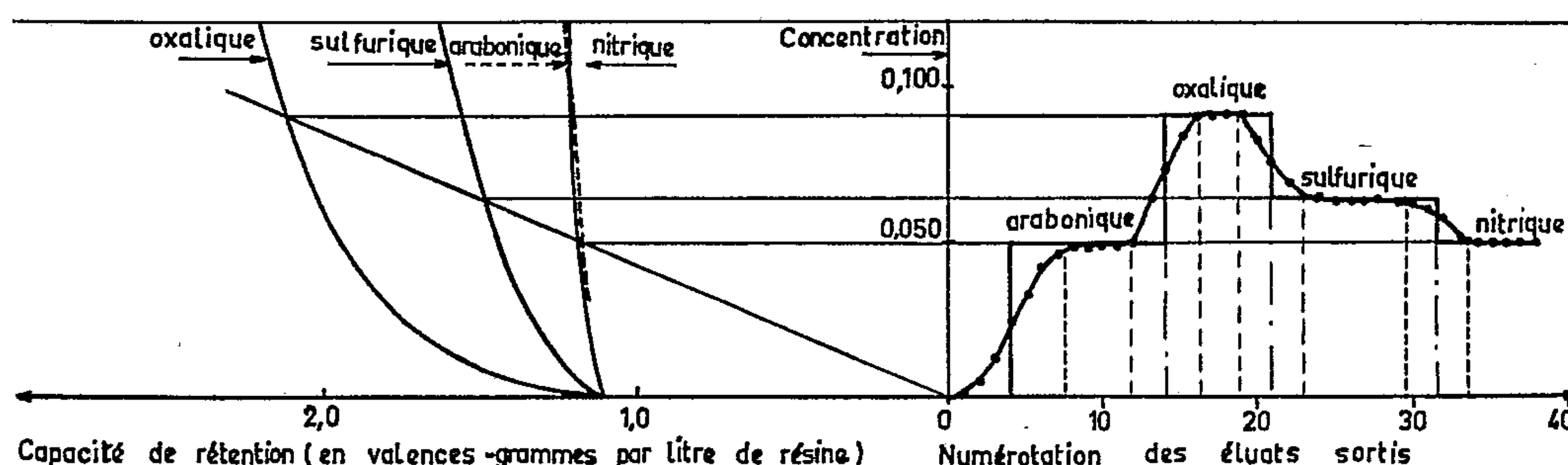
Les courbes théoriques de sortie d'éluats ont donc l'allure de marches d'escalier à angle droit, chacun des paliers délimitant un acide pur, ou un mélange d'acides de même K. Pratiquement, entre deux paliers successifs, existe une zone de mélange, due à des cheminements favorisés de longueur limitée, ce qui explique la fixité approximative du nombre 4 ± 1 des éluats des zones de mélange.

Ce nombre peut être plus élevé pour la première zone, entre l'eau et le premier palier (action des sels). Le mélange est progressif et l'on démontre qu'on peut connaître la répartition quantitative des acides du mélange entre les constituants des paliers limitrophes, en prolongeant les deux paliers jusqu'à la médiatrice de la zone de mélange (*fig.*). On reconstitue ainsi la courbe théorique en marches d'escalier. L'aire de chaque rectangle, limitée par un palier reconstitué, donne les valences-grammes d'acides contenues dans ce palier. Cette aire se mesure par le produit $q = na$: n est le nombre d'éluats compris dans le palier et a, la concentration en valences-grammes de ses éluats. L'existence des zones de mélange diminue le rendement d'extraction en acides purs : l'augmentation de ce rendement peut s'obtenir, soit par réduction de la concentration de l'acide

pousseur, ce qui augmente le nombre des éluats de chaque palier sans augmenter le nombre des éluats de mélange, soit par recyclage des éluats de mélange.

Si le mélange d'acides est poussé par un acide de force intermédiaire, ce dernier ne déplace pas les acides de force supérieure.

Si le mélange d'acides ne contient que des acides faibles de $K < 10^{-3,5}$, il n'est plus possible de distinguer les acides sortis par leurs paliers de concentrations, tous identiques. On le pourrait encore par leurs paliers de pH qui restent différents. Afin d'éviter la considération tantôt de paliers de concentration a, tantôt de paliers de pH, il a été trouvé préférable d'envisager des paliers de constante d'ionisation K : les trois paramètres a, pH, K sont liés par une relation du troisième degré. Dans les limites compatibles avec sa réduction au deuxième degré, il a été dressé un abaque qui donne une constante apparente K par lecture directe en fonction de la concentration et du pH des éluats de sortie. Si l'on veut



obtenir le pK thermodynamique, on le mesure par titrage électrométrique en tenant compte des coefficients d'activité. Les valeurs approchées fournies par l'abaque sont néanmoins très utiles pour la comparaison rapide des solutions acides des différents paliers.

Lorsque le mélange d'acides initial *renferme des lactones*, la plupart d'entre elles ne se distinguent en rien de leurs acides d'origine et les fonctions acides estérifiées entrent en ligne de compte pour l'application de la règle des équivalences. Quelques autres lactones relativement rares, par exemple celles de l'acide lactique, agissent comme des acides indépendants, de forces différentes de celles des acides d'origine, ce qui permet éventuellement de les séparer par filtration sur résine.

Comment se comporte une solution de sels entrée dans la résine ? L'expérience a montré que la résine retient tous les acides de ces sels dans la limite approximative du tiers de sa capacité de rétention. Au-delà, les éluats de sortie renferment un mélange décroissant de bases et croissant de sels : la présence du cation freine le dépôt des anions, et par suite de l'avancement progressif de la solution, la rétention sur une tranche commence avant que la tranche précédente soit saturée. Les cations libérés commencent un travail de régénération de la résine qui accentue

encore ce phénomène. Un phénomène analogue se produit quand on introduit une solution d'acide dans une résine qui vient d'être régénérée et qui, malgré un lavage énergique, contient encore des traces de soude; cela explique le grand nombre d'éluats trouvés dans la zone de mélange | eau-acide |.

Tous ces points ayant été précisés, il a été possible de mettre au point une méthode générale de séparation des acides sans chauffage, ni autre cause de détérioration. Cette méthode consiste à prendre le mélange d'acides, à l'introduire dans un volume de résine tel que la saturation ne soit pas atteinte. On le déplace ensuite par un acide très fort à concentration constante. On recueille les éluats et l'on mesure pour chacun d'eux les concentrations, les pH, les déviations polarimétriques, les pourcentages de lactones et de réducteurs. On calcule les constantes d'ionisation, puis on construit une série de courbes dont les abscisses communes sont les numéros d'ordre de sortie des éluats et les ordonnées, les différentes valeurs mesurées précédemment. La lecture de ces courbes superposées permet de voir si chaque palier contient un seul acide ou plusieurs de forces voisines. De ces courbes, on déduit également les proportions, dans le mélange initial, des divers acides identifiés par des méthodes physiques ou chimiques. C'est ainsi que nous avons opéré pour séparer et identifier les acides carboxyliques qui se forment au cours de l'oxydation du glucose par l'acide nitrique.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Électroosmose en milieu hydrocarbure.*
Note de M. **Jean Briant**, présentée par M. Paul Pascal.

Des mesures d'électroosmose réalisées avec des cellules en U à membrane de verre fritté, de dimensions de pores différentes, montrent que les hauteurs de dénivellation atteintes à l'équilibre n'obéissent pas à la loi classique qui veut que le débit d'électroosmose dans un capillaire soit inversement proportionnel au carré du rayon.

Les solutions de certains organosels (phénates, sulfonates de métaux alcalino-terreux, etc.) en milieu hydrocarbure présentent des phénomènes électrocinétiques analogues à ceux connus en milieu aqueux.

Dans une précédente Note (1) nous avions décrit un appareillage permettant de mettre en évidence l'électrophorèse de particules en suspension dans ce milieu. Dans une thèse, présentée au Conservatoire national des Arts et Métiers (2), Mme Batique a décrit et étudié des phénomènes d'électroosmose obtenus avec ces solutions.

L'appareillage utilisé par Mme Batique et que nous avons repris est une cellule en U ayant à sa base un diaphragme de verre fritté et, de part et d'autre de celui-ci, deux électrodes (*fig.* 1).

Tableau I.

C sel d'aluminium % en poids.	0,004.	0,012.	0,019.	0,04.	0,134.	0,21.	0,33.	0,58.	0,8	1,15	3,71.	11,4.	40.
h_1 (mm)...	4,9	6,6	13	15,7	16,5	17,7	18,5	10,6	11,1	11,5	13,3	14,6	10,8
h_2 (mm)...	10,8	16,4	49,1	74,6	109	127	138	87	92	101	126	153	152
$\frac{h_2}{h_1}$........	2,2	2,5	3,8	4,7	6,6	7,2	7,5	8,2	8,3	8,8	9,5	10,5	14

Lorsqu'on crée un champ électrique entre ces électrodes il se produit une dénivellation qui est proportionnelle au champ tant que celui-ci reste dans des valeurs moyennes (entre 100 et 2 000 V/cm).

Les théories classiques de l'électroosmose basées sur l'hypothèse d'une double couche électrique à la paroi (3) admettent, d'autre part, que la vitesse d'électroosmose et la dénivellation qui lui est proportionnelle sont inversement proportionnelles au carré du rayon des capillaires. (Habituellement on assimile les membranes à un faisceau de capillaires parallèles.)

Nous avons comparé les hauteurs de dénivellation obtenues avec différentes solutions dans des cellules où la membrane de verre fritté avait des pores de dimension différente.

Cellule (1), membrane de verre fritté « pyrex » n° 3.

Cellule (2), membrane de verre fritté « pyrex » n° 4.

La tension entre électrodes était de 1000 V.

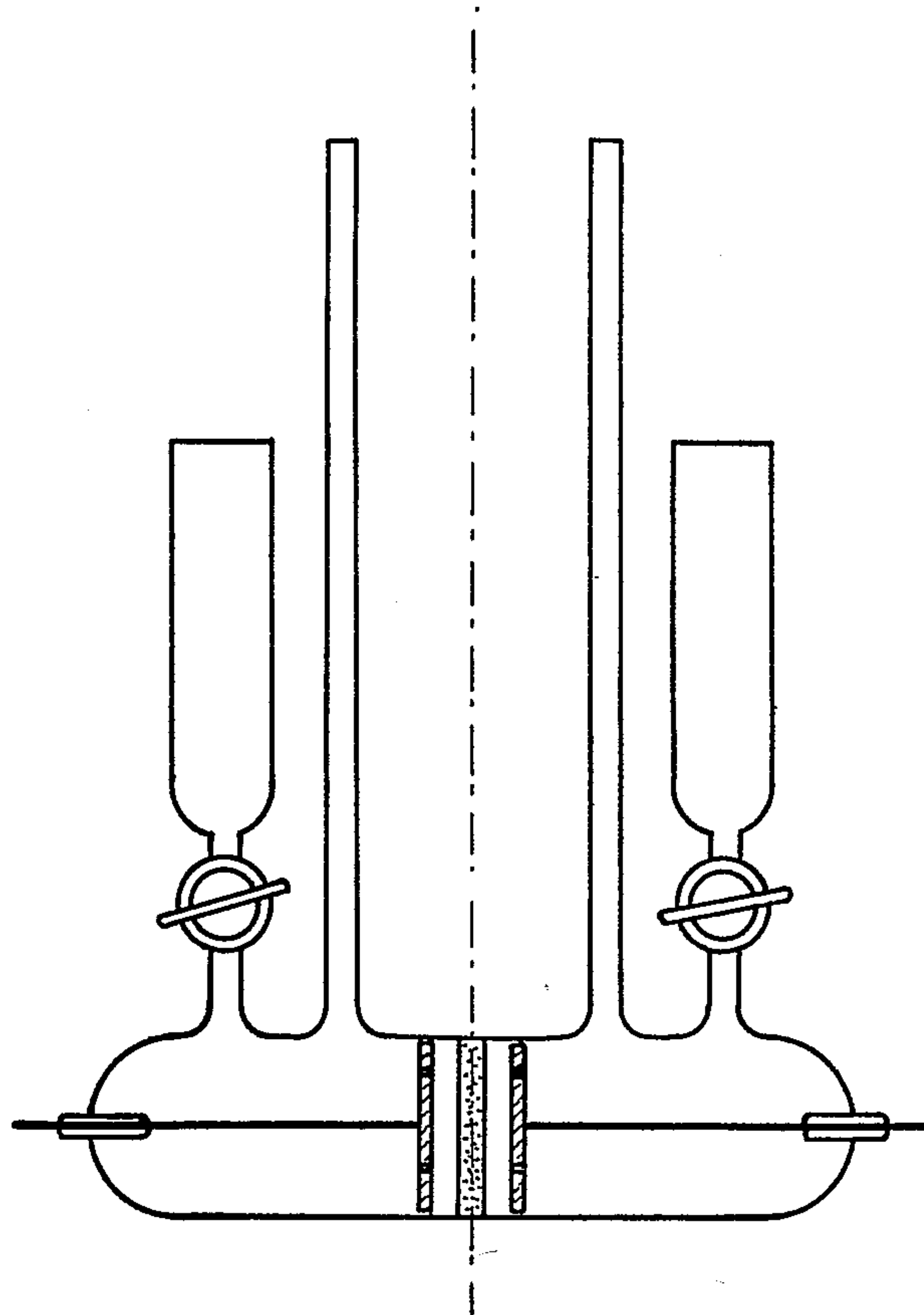


Fig. 1.

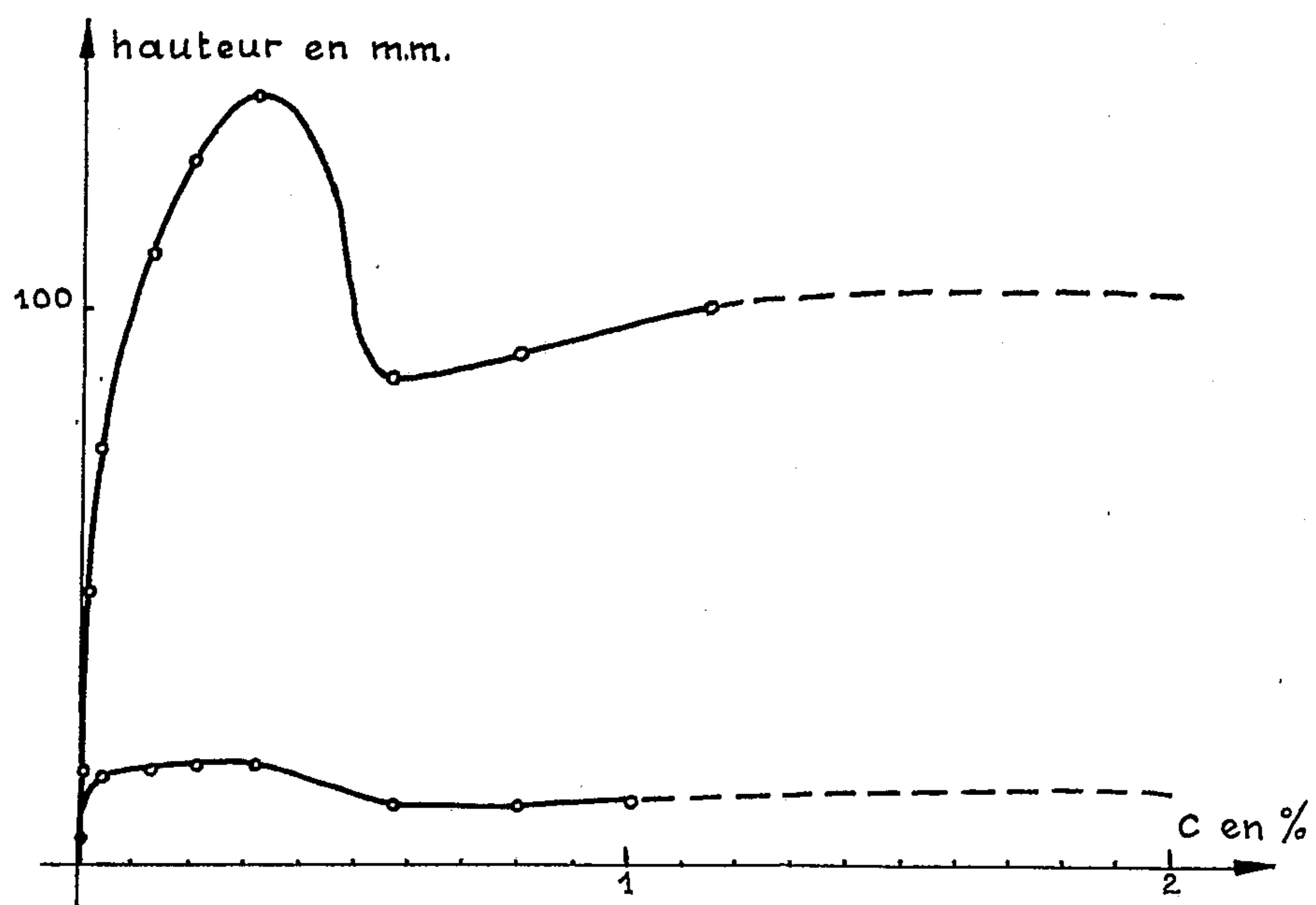


Fig. 2.

Nous avons résumé dans le tableau I les résultats obtenus avec des solutions de dioctylsulfosuccinate d'aluminium dans du pétrole lampant à 37°. Ces résultats sont représentés sur les figures 2 et 3.

De ces résultats, il ressort qu'alors que les hauteurs d'équilibre h_1 et h_2 en fonction de la concentration suivent des courbes classiques analogues à celles trouvées par M[me] Batique, le rapport h_2/h_1 va en augmentant à mesure que la concentration augmente.

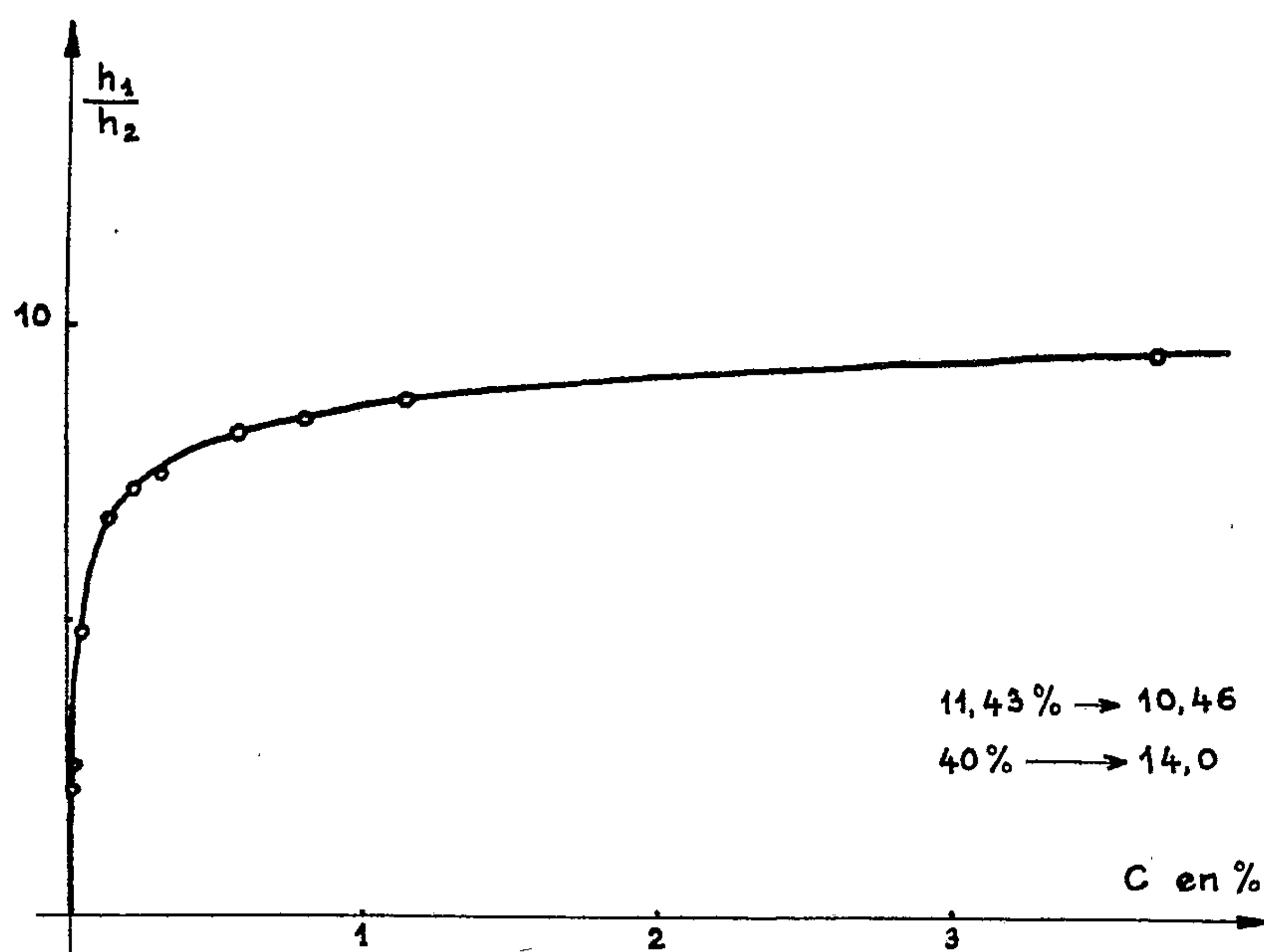


Fig. 3.

La loi de proportionnalité de h_1 et h_2 au carré du rayon des capillaires n'est donc pas suivie.

L'explication de ce phénomène est due, pensons-nous, au fait que les théories classiques sont basées sur l'hypothèse que la double couche électrique causant l'électroosmose, a une épaisseur négligeable par rapport au rayon des capillaires et que ce ne doit pas être le cas ici. Nous reviendrons sur ce point dans une prochaine publication et nous essaierons de relier ces résultats à l'épaisseur de la double couche.

(1) J. Briant, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3634.
(2) M[me] G. Batique, *Thèse* présentée au C. N. A. M., mai 1960.
(3) G. Quincke, *Ann. Phys. Chem.*, 113, 1861, p. 513.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

PHOTOCHIMIE. — *Action de la lumière ultraviolette sur les hydrocarbures polybenzénique adsorbés. Anthracène, naphtalène.* Note (*) de MM. **Emmanuel Voyatzakis**, **Demétre Jannakoudakis**, **Thomas Dorfmüller**, **Constantin Sipitanos** et **Georges Stalidis**, présentée par M. Paul Pascal.

Les résultats de l'action photochimique de la lumière ultraviolette sur l'anthracène à l'état absorbé ont été donnés dans deux Notes précédentes [1], [2]. Les adsorbants utilisés étaient soit un oxyde d'aluminium actif, soit des mélanges d'alumine et de silice.

On a étendu l'étude de l'action de la lumière ultraviolette en utilisant la même technique sur le naphtalène et complété l'étude de l'action sur l'anthracène.

Milieux adsorbants utilisés. — A. Oxydes d'aluminium purs. — *Substance adsorbée.* — 1. *Anthracène :*

Tableau 1.

Oxyde d'aluminium employé (*).	Produits obtenus après illumination.
	En plus de l'anthraquinone produite dans tous les cas on obtient :
a. Basique.....................	Quinizarine avec une petite quantité d'alizarine
b. Préparation de Wislicenus....	Chrysazine et quinizarine
c. Neutre......................	Alizarine
d. Préparation de Brockmann.....	Alizarine
e. Acide......................	Alizarine avec une petite quantité de chrysazine

(*) Les différents oxydes employés proviennent de la maison Merck Darmstadt.

Oxydes traités : *a. Avec l'acide fluorhydrique.* — Si aux oxydes ci-dessus on ajoute deux ou trois gouttes d'une solution d'acide fluorhydrique 1 : 1 000 et 1 : 10 000, le produit résultant de l'action photochimique de la lumière ultraviolette est toujours l'alizarine. Il faut signaler que dans les cas mentionnés de l'alizarine seule, on observe toujours des traces des autres produits.

b. Avec la soude caustique. — Dans ce cas, on mouille les oxydes avec une solution de soude, la quantité de soude étant égale au 1/1 000e du poids de la substance. On sèche, on adsorbe l'anthracène suivant la technique déjà décrite et l'on expose à l'action de la lumière solaire, l'action de celle-ci donne les mêmes produits et dans un délai plus court dans nos conditions opératoires.

Les résultats obtenus sont les suivants :

TABLEAU II.

Oxyde d'aluminium employé (traitement à la soude).	Produits obtenus après illumination.
	En plus de l'anthraquinone produite dans tous les cas on a identifié de la
a. Basique	Quinizarine et des traces d'alizarine
b. Préparation de Wislicenus	Chrysanine et quinizarine avec des traces d'alizarine
c. Neutre	Quinizarine et traces d'alizarine
d. Préparation de Brockmann	Quinizarine et traces d'alizarine
e. Acide	Quinizarine, traces d'alizarine et de chrysazine

On remarque une production nette de quinizarine.

2. *Naphtalène.* — En utilisant le naphtalène adsorbé sur l'oxyde d'aluminium Brockmann, on obtient comme produit de l'action photochimique de la lumière la naphtoquinone-1.2.

B. OXYDE DE ZINC. — En utilisant la même manière opératoire comme dans le cas des oxydes d'aluminium on adsorbe l'anthracène sur l'oxyde de zinc.

Le produit de l'action photochimique a été toujours l'anthraquinone. On ne remarque pas une action différente après traitement par l'acide fluorhydrique ou la soude caustique.

Identification des produits. — Les produits de ces réactions photochimiques ont été identifiés de plusieurs manières :

a. Par chromatographie sur papier et comparaison des chromatogrammes des substances pures. La coloration des spots dans le cas de l'anthracène a été obtenue avec une solution de soude et en observant sous la lumière ultraviolette.

b. Par leurs spectres d'absorption de leurs solutions dans divers solvants.

c. Par les spectres de réflexion de leurs laques comparés aux spectres de réflexion des mêmes laques formées dues aux produits purs.

d. Par leur point de fusion.

La présence de la naphtoquinone est en outre confirmée par la coloration verte que donne cette combinaison avec l'acide sulfurique concentré.

Ainsi le mode de préparation et de traitement des oxydes soumis à l'action de la lumière joue un rôle prépondérant.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) E. VOYATZAKIS, D. JANNAKOUDAKIS, TH. DORFMÜLLER et C. SIPITANOS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1756.

(2) E. VOYATZAKIS, D. JANNAKOUDAKIS, TH. DORFMÜLLER et C. SIPITANOS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 112.

(*Laboratoire de Chimie-Physique, Université de Thessalonique.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Aspect micrographique d'un alliage magnésium-zirconium chauffé dans l'hydrogène.* Note (*) de MM. **Pierre Lelong, Jean Dosdat, Jacques Boghen** et **Jean Hérenguel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des examens au microscope électronique ont permis de préciser la forme, la répartition et les propriétés métallurgiques de l'hydrure de zirconium précipité par chauffage dans l'hydrogène d'un alliage Mg-Zr. L'hydrure se sépare en plaquettes, de symétrie de croissance hexagonale, identiques à celles produites par précipitation dans le zirconium faiblement hydrogéné.

On sait que l'absorption d'hydrogène par les alliages Mg-Zr peut conduire à une augmentation de leur résistance mécanique ([1]) et à une stabilisation de la grosseur du grain, plus efficace que par la seule addition de zirconium ([2]), ([3]).

Des modifications d'aspect micrographique avaient permis de conclure à la séparation d'un hydrure de zirconium trop fin pour que celui-ci puisse être mis en évidence au microscope photonique. Nous avons repris, avec le microscope électronique, l'examen d'un alliage à 0,6 % de zirconium, chauffé à saturation dans l'hydrogène à différentes températures pendant des temps variables. Deux méthodes ont été pratiquées :

1° Réplique des surfaces polies électrolytiquement ou chimiquement, emportant fréquemment un certain nombre de phases séparées ([4]), ([5]) qui sont alors examinées en réalité;

2° Amincissement chimique dans HNO_3 alcoolique à 2 % en volume, puis nettoyage dans HCl alcoolique à la même concentration.

L'hydrure de zirconium se sépare de la solution solide Mg en plaquettes de symétrie de croissance hexagonale : prismes hexagonaux réguliers plats ou de forme dérivée de l'hexagone régulier par croissance privilégiée suivant certains axes, ou par troncature (*fig.* 1 et 2). Les plaquettes régulières et de grande dimension comportent souvent un trou central qui résulte du mode de croissance : le contour externe est formé en premier lieu et se remplit progressivement vers l'intérieur.

Des plaquettes identiques peuvent être rencontrées dans le zirconium faiblement chargé en hydrogène (par exemple après refroidissement lent depuis 550° C) pour lequel l'hydrure a été identifié par E. A. Gulbransen et K. F. Andrew ([6]) d'une part, et D. Whitwham ([7]) d'autre part.

Dans l'alliage à base de magnésium, on observe des localisations préférentielles de précipitation d'hydrure, identiques à celles qu'on peut observer pour les précipitations traditionnelles de solutions solides sursaturées, c'est-à-dire (*fig.* 3) :

1° zones plus riches en zirconium;

2° joints de grains et joints de polygonisation dans les zones suffisamment riches, avec un liséré appauvri de part et d'autre.

Le nombre, la dimension moyenne et le motif de répartition des précipités dépendent, pour un titre et une texture initiale donnés, de la tempé-

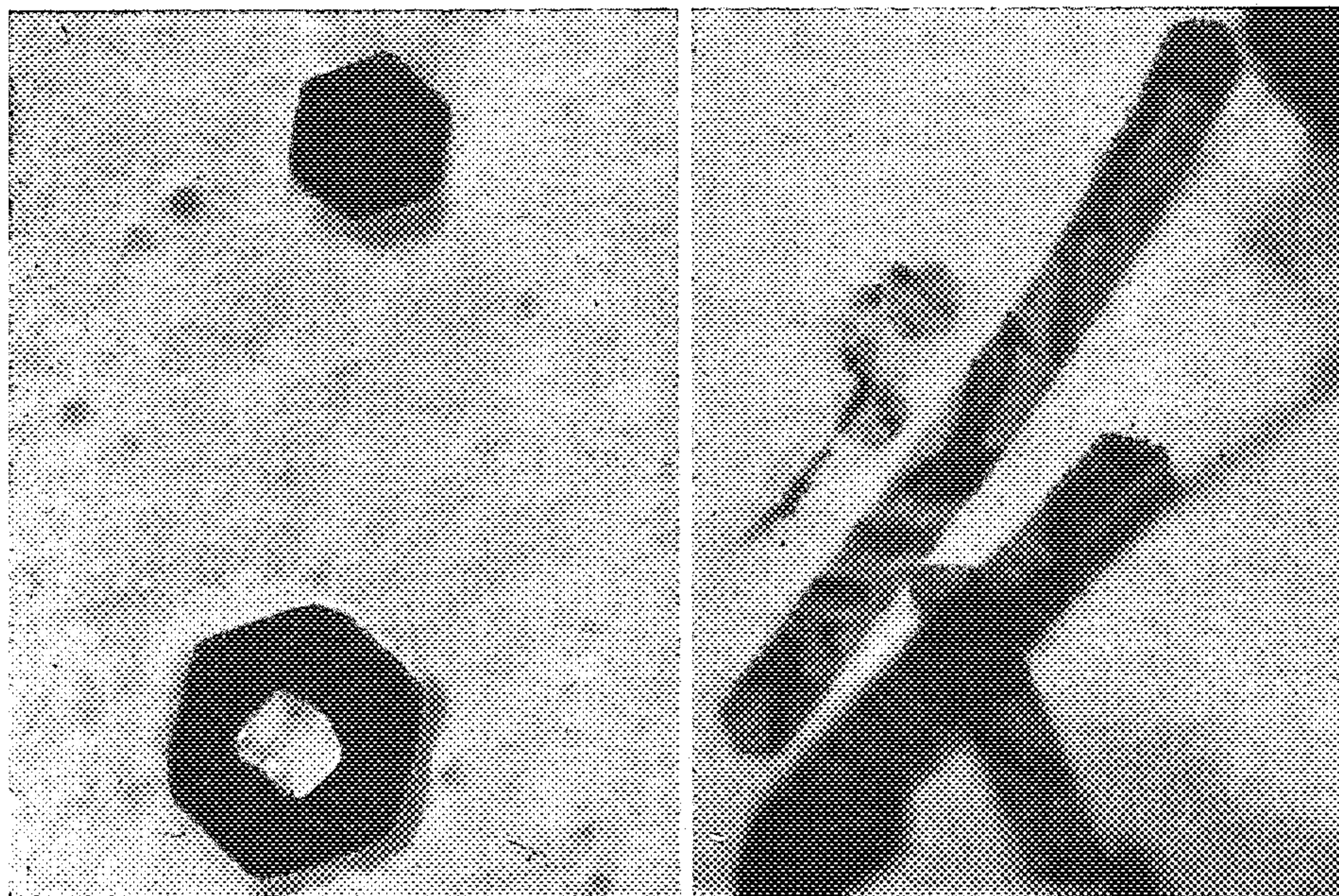


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Mg-Zr à 0,6 % chauffé 100 h dans l'hydrogène à 600° C. Plaquettes emportées sur une réplique. (G × 45 000.)

Fig. 2. — Plaquettes de différentes formes. Échantillon de la figure 1. Spécimen aminci. (G × 55 000.)

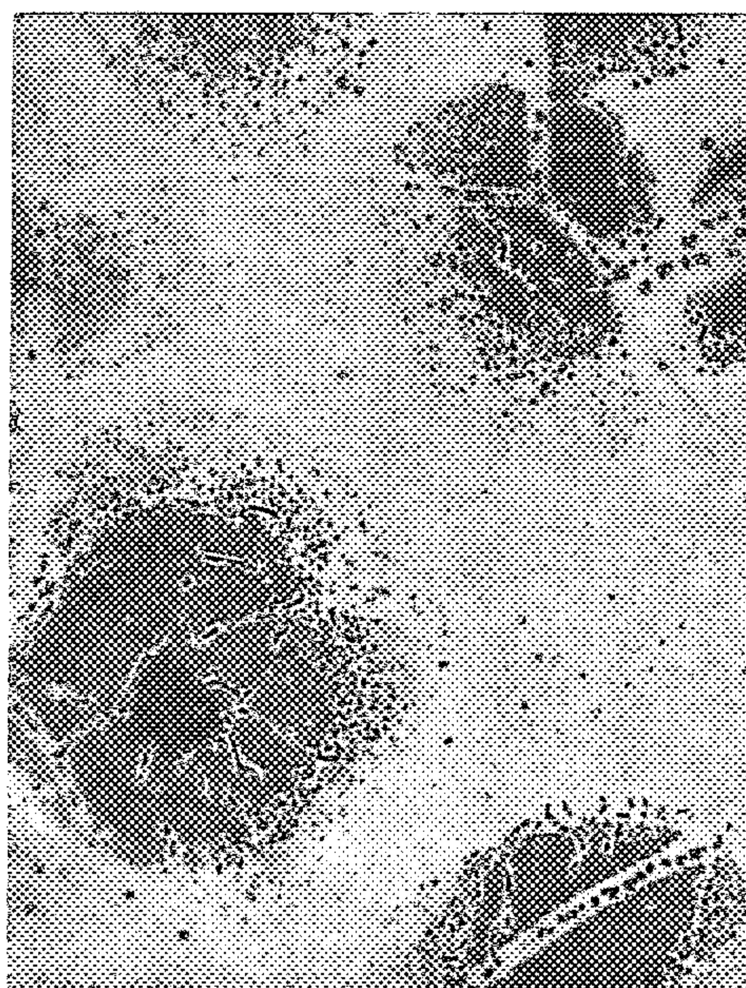


Fig. 3. — Mg-Zr à 0,6 % chauffé 10 h dans l'hydrogène à 600° C. Micrographie photonique. (G × 700.)

rature et de la durée du séjour sous hydrogène. La température, pour des durées allant jusqu'à 100 h environ, est le facteur déterminant; par exemple, la dimension moyenne des plaquettes est environ 5 à 10 fois plus grande pour un chauffage de 20 h à 600° C que pour un chauffage d'une même durée à 450° C.

La prolongation du chauffage de l'alliage saturé en hydrogène conduit à une coalescence, mais celle-ci est *beaucoup plus lente* que pour des phases simplement précipitées par la décomposition des solutions solides. Il en résulte que la structure micrographique hydrogénée est particulièrement stable, la désorption d'hydrogène n'étant apparue dans aucune de nos expériences.

Nous avons pu observer que le durcissement par hydruration interne était obtenu avec les particules d'hydrure les plus fines. Leur coalescence abaisse la dureté, alors que le blocage du grain est conservé. Une coalescence suffisante pour libérer le grain n'a pas pu être observée, pour l'alliage à 0,6 % de zirconium et par chauffage jusqu'à 550° C pendant des temps très prolongés.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) F. SAUERWALD, Brevet américain n° 2.212.130 du 20 août 1940.
(2) J. HÉRENGUEL, J. BOGHEN et P. LELONG, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2272.
(3) J. HÉRENGUEL et J. BOGHEN, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 56, (4), 1959, p. 371-378.
(4) E. SMITH et J. NUTTING, *Brit. J. Appl. Phys.*, 7, (6), 1956, p. 214-217.
(5) G. HENRY, J. PLATEAU et J. PHILIBERT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2753.
(6) E. A. GULBRANSEN et K. F. ANDREW, *J. Electrochem. Soc.*, 101, 1954, p. 474.
(7) D. WHITWHAM, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 57, (1), 1960, p. 2-15.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les modifications de structure observées par microscopie électronique au cours du recuit du fer fortement écroui.* Note (*) de MM. Christian Messager et Paul Morgand, présentée par M. Georges Chaudron.

L'examen au microscope électronique en transmission de feuilles métalliques minces nous a permis l'étude des modifications structurales intervenant au cours du recuit de l'aluminium fortement écroui ([1]). Nous avons pu, à l'aide de cette technique, effectuer une étude similaire sur des fers de différentes puretés.

On a étudié d'une part des échantillons de fer « Armco » et d'autre part des échantillons de fer purifié par la méthode de la zone fondue ([2]), dont la concentration totale en impuretés est d'environ 80.10^{-6} ([3]). Nous avons écroui nos éprouvettes par un laminage qui correspond à un taux de réduction $(e_0 - e)/e_0 = 96{,}5\ \%$; l'épaisseur finale étant de 35 μ.

Ces échantillons sont soumis à des recuits isochrones de 2 h avant de subir l'amincissement électrolytique qui permet leur observation directe dans le microscope électronique.

Après écrouissage, le métal présente une structure formée de petits blocs contenant peu de dislocations et séparés par des zones de forte déformation contenant la majeure partie des dislocations introduites par écrouissage (*fig.* 1 et 2).

L'épaisseur des parois entre blocs est très inégale, au sein d'un même échantillon. Mais elle est particulièrement importante dans le cas du fer « Armco » (*fig.* 2).

L'étude des diagrammes de microdiffraction montre que la désorientation entre blocs est de l'ordre de 2 à 3°; elle ne semble pas dépendre de l'épaisseur des limites entre blocs.

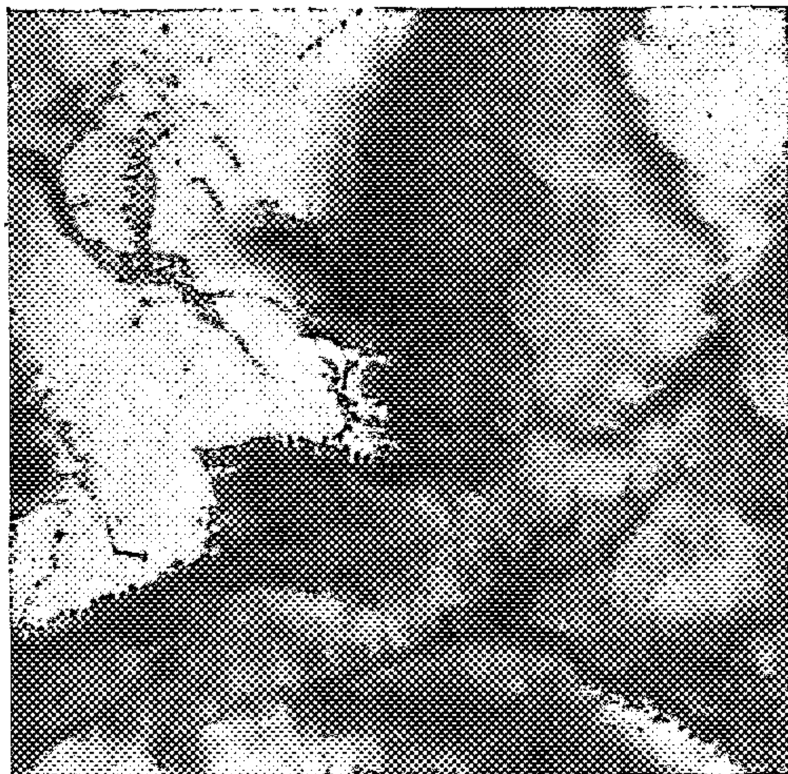
L'examen d'échantillons de fer « Armco » recuits à des températures croissantes ne révèle aucune évolution sensible de la structure avant 400° C. A cette température, certaines plages de l'échantillon commencent à se perfectionner, les nuages de dislocations séparant les blocs d'écrouissage semblent se contracter et les limites entre blocs deviennent plus fines et plus rectilignes (*fig.* 3).

L'examen en microdiffraction montre que la désorientation entre les blocs reste du même ordre de grandeur qu'à l'état écroui.

Cette évolution se poursuit jusqu'au voisinage de la température de recristallisation. A cette température, la taille de la plupart des blocs augmente, mais certains atteignent rapidement des dimensions très supérieures à la moyenne. Leur croissance aux dépens des blocs de petite taille qui les entourent constitue la recristallisation proprement dite.

L'examen des échantillons de fer de zone fondue ne révèle aucune

modification sensible de la structure écrouie avant recristallisation; le développement des germes a lieu au sein de la matrice écrouie.



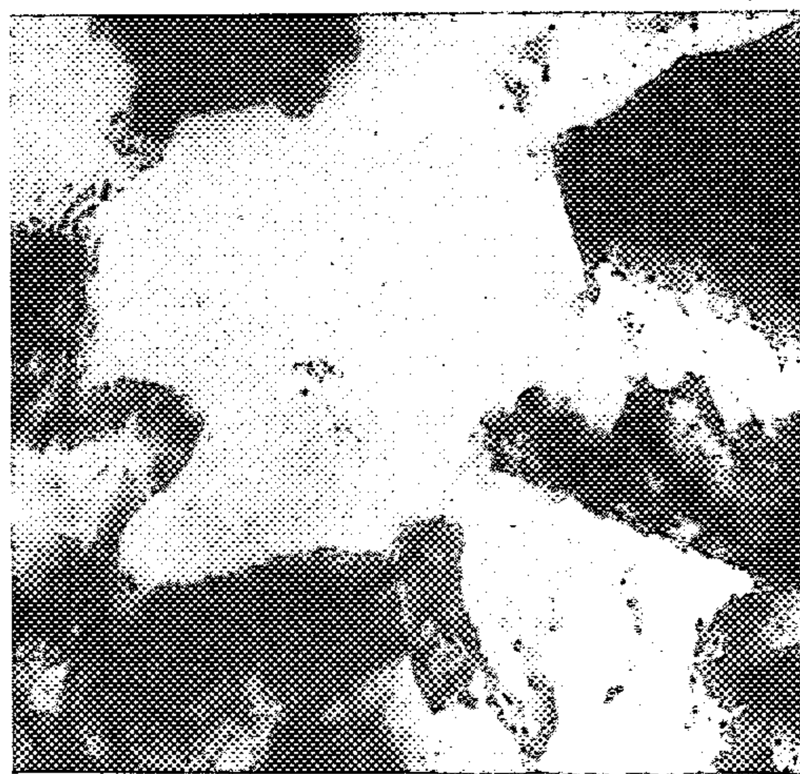


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Fer de zone fondue écroui de 96,5 % par laminage. (G × 26 000.)
Fig. 2. — Fer « Armco » écroui de 96,5 % par laminage. (G × 26 000.)



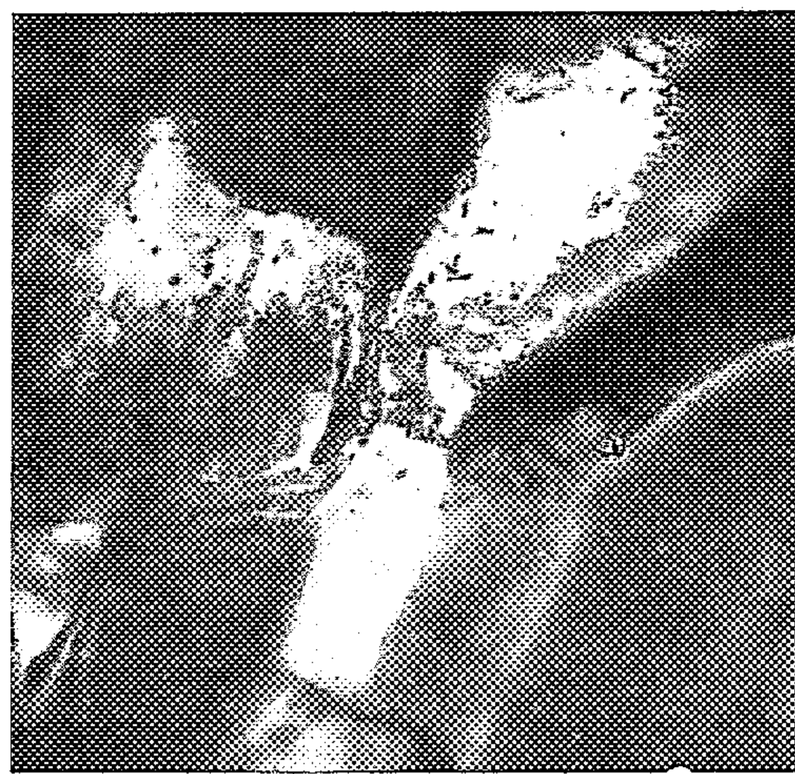


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Fer « Armco » écroui de 96,5 % par laminage recuit 2 h à 450° C. (G × 26 000.)
Fig. 4. — Fer de zone fondue écroui de 96,5 % par laminage recuit 2 h à 300° C. (G × 26 000.)

La micrographie de la figure 4 montre un aspect du métal de zone fondue après un recuit de 2 h à 300° C. On remarque un germe en développement parmi les blocs d'écrouissage n'ayant subi aucun perfectionnement et contenant encore de nombreuses dislocations.

En conclusion, nous avons montré que la structure du fer fortement écroui est constituée, comme celle de l'aluminium très déformé, par des petits blocs d'autant mieux individualisés que le métal est plus pur. La structure écrouie du fer « Armco » est susceptible de se perfectionner par recuit à une température inférieure à la température de recristallisation. La recristallisation du fer de zone fondue, par contre, a lieu directement au sein d'une matrice écrouie.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) C. Messager et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1658.

(2) J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

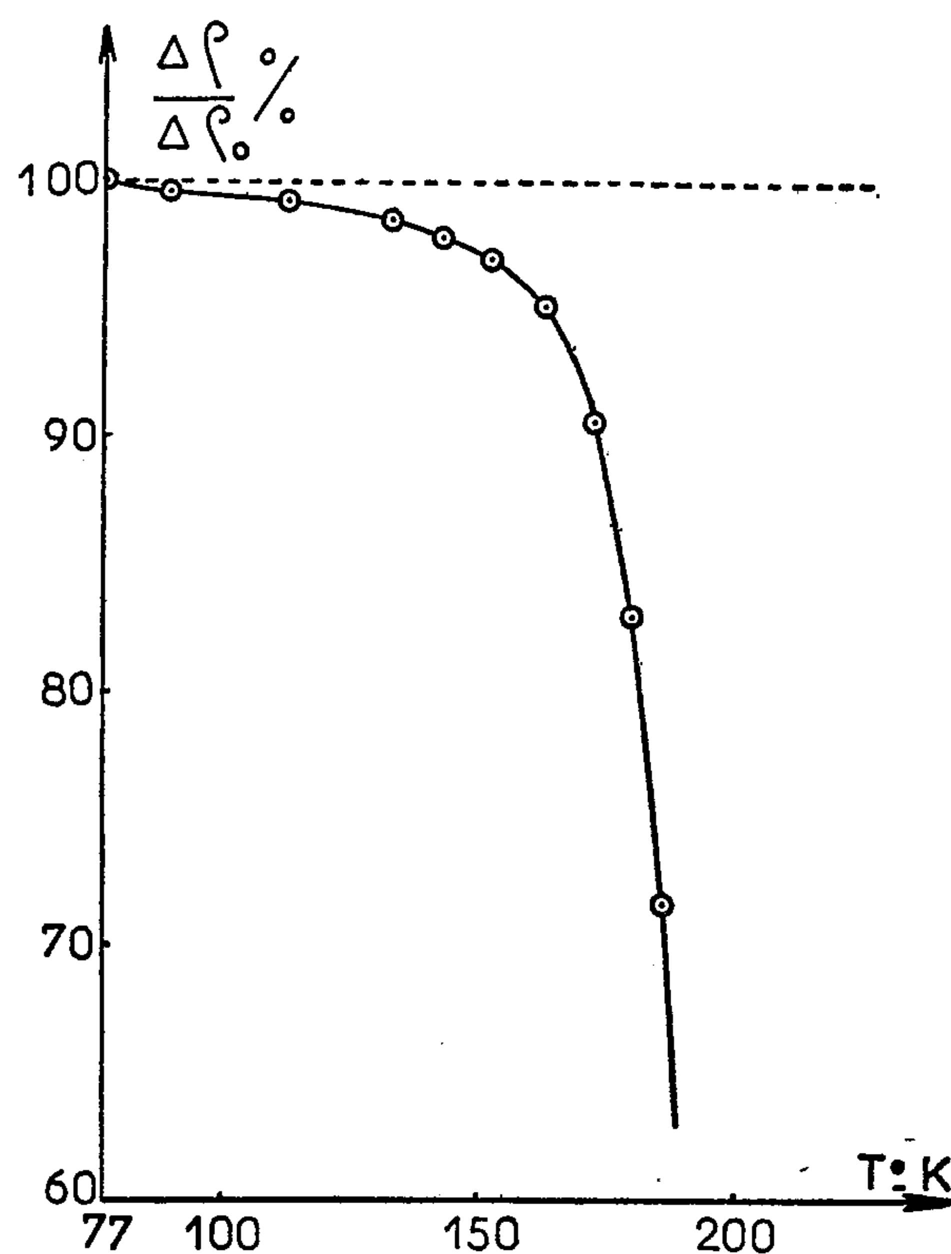
(3) J. Gaittet, *Thèse*, Paris, 1959.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Existence, dans l'aluminium fortement écroui, d'un nouveau stade de variation de la résistivité électrique entre* 80 *et* 150° K. Note (*) de Mlle **Colette Frois** et M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avions précédemment montré que, dans l'aluminium fortement écroui à basse température, les mesures de résistivité électrique permettent de mettre en évidence l'élimination de lacunes dans le premier stade du recuit à 195° K ([1]).

Par des recuits effectués à des températures comprises entre 77° K (ébullition de l'azote liquide) et 195° K (sublimation de l'anhydride carbo-



Variation, en fonction de la température de recuit, de l'excès de résistivité électrique s'éliminant aux basses températures (recuits successifs d'une durée de 1 h).

nique), nous avons pu déceler une évolution de résistivité précédant celle qui est due à la disparition des lacunes. Des échantillons d'aluminium de titre 99,99 %, contenant 100.10^{-6} d'impuretés dosées, ont été laminés dans l'azote liquide à un taux de réduction de 97,7 % puis ont subi des recuits isochrones d'une durée de 1 h à des températures croissantes. La figure 1 représente, en fonction de la température, l'élimination de l'excès

de résistivité introduit par écrouissage, correspondant au premier stade du recuit. On voit que la chute brutale due à l'élimination des lacunes est précédée d'une diminution progressive de la résistivité au cours des recuits à température croissante. Dans cette région (77 à 163° K) l'étude de recuits isothermes montre que la cinétique ne correspond pas à celle qui régit la migration des lacunes vers les dislocations ([2]). Des essais effectués sur l'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue » semblent indiquer que cette cinétique est peu influencée par la présence de petites quantités d'impuretés (10.10^{-6} à 100.10^{-6}).

Pour tenter de préciser si cette variation de résistivité correspond à la migration des lacunes vers des pièges autres que les dislocations, ou bien s'il s'agit d'un processus différent, nous avons déterminé l'énergie d'activation qui lui correspond, par comparaison de courbes de recuits isochrones et isothermes ([3]). On trouve ainsi qu'il n'y a pas une valeur unique de l'énergie d'activation, mais que celle-ci croît en fonction du taux d'élimination de la résistivité, depuis une valeur inférieure à 5 000 cal/at-g pour atteindre l'énergie d'activation de migration des lacunes (13 500 cal/at-g). Elle garde ensuite cette valeur, pour des taux d'élimination de la résistivité supérieurs à 10 %.

Nous avons donc montré que l'élimination des lacunes dans l'aluminium écroui est précédée d'un processus différent. Celui-ci se traduit par une diminution de résistivité électrique qui représente 5 à 10 % de l'excès de résistivité s'éliminant aux basses températures. On peut penser que cette évolution se produit partiellement au cours de l'écrouissage puisqu'on observe une variation appréciable de résistivité après recuit à une température supérieure de 13° K seulement à la température de laminage. Nous nous proposons de réaliser celui-ci à une température encore plus basse, dans l'hydrogène liquide.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2355.

(2) M. Wintenberger, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2800.

(3) C. J. Meechan et Z. A. Brinkman, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1193.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Stabilité comparée des joints de grains et des sous-joints du fer de zone fondue soumis à des cyclages thermiques.* Note (*) de Mlle **Simone Besnard** et M. **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des travaux antérieurs ont montré la stabilité de la structure polygonisée vis-à-vis des sollicitations thermiques ([1]). Ainsi, du fer de « zone fondue » faiblement écroui, polygonise par recuit à 200° C et des chauffages prolongés à température élevée, 850° C par exemple, n'éliminent pas la sous-structure. Par ailleurs, les limites intergranulaires ne se déplacent pratiquement pas au cours de ce mode de recuit. On n'observe jamais la recristallisation du métal polygonisé.

La structure polygonisée est également stable vis-à-vis des sollicitations mécaniques à température ordinaire. Ainsi, Montuelle a comparé



Fig. 1. — Fer de zone fondue polygonisé soumis à deux cyclages thermiques. Aspect d'une plage observée immédiatement après le traitement thermique. (G × 100.)

le comportement des structures polygonisées et recristallisées du fer Armco vis-à-vis d'un écrouissage par allongement suivi d'un recuit ([2]). L'écrouissage nécessaire pour produire la recristallisation de la zone polygonisée est supérieur à celui qu'il faut fournir à la zone initialement recristallisée.

Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement du fer de zone fondue soumis à une sollicitation mécanique à chaud, donc dans des conditions telles que les dislocations soient mobiles. La méthode de cyclages thermiques déjà utilisée par Wyon et Lacombe ([3]), puis par Lesbats et Montuelle ([4]) sur l'aluminium, permet de réaliser ces conditions.

Un cycle thermique comprend la mise rapide de l'échantillon à 850° C, le maintien à cette température pendant 30 mn, puis le retour brusque à la température ordinaire et le maintien 30 mn à cette température. Les

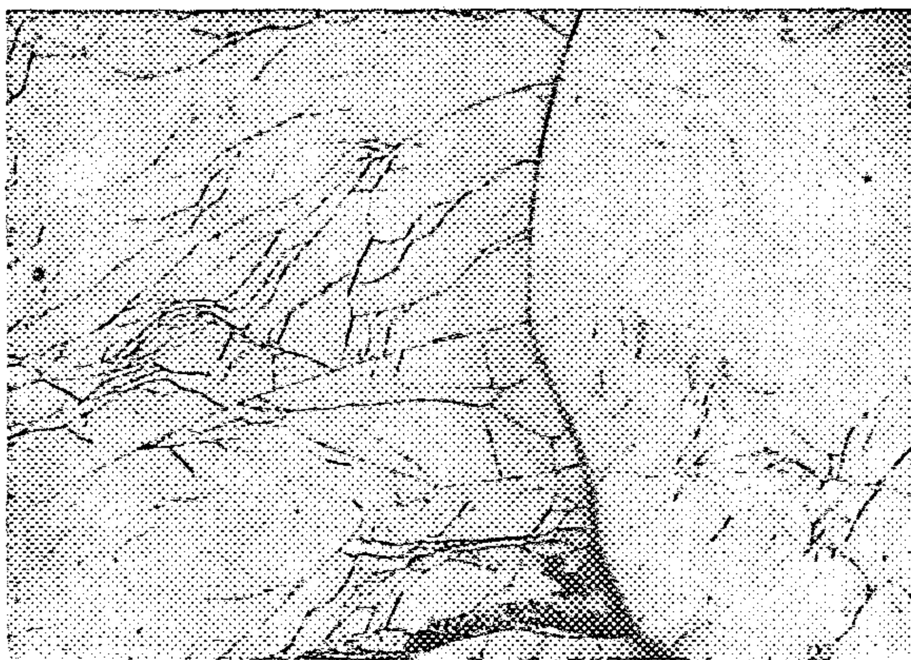


Fig. 2. — Fer de zone fondue polygonisé soumis à 16 cyclages thermiques. Même plage que sur la figure 1 observée après polissage électrolytique et attaque au picral. (G × 100.)

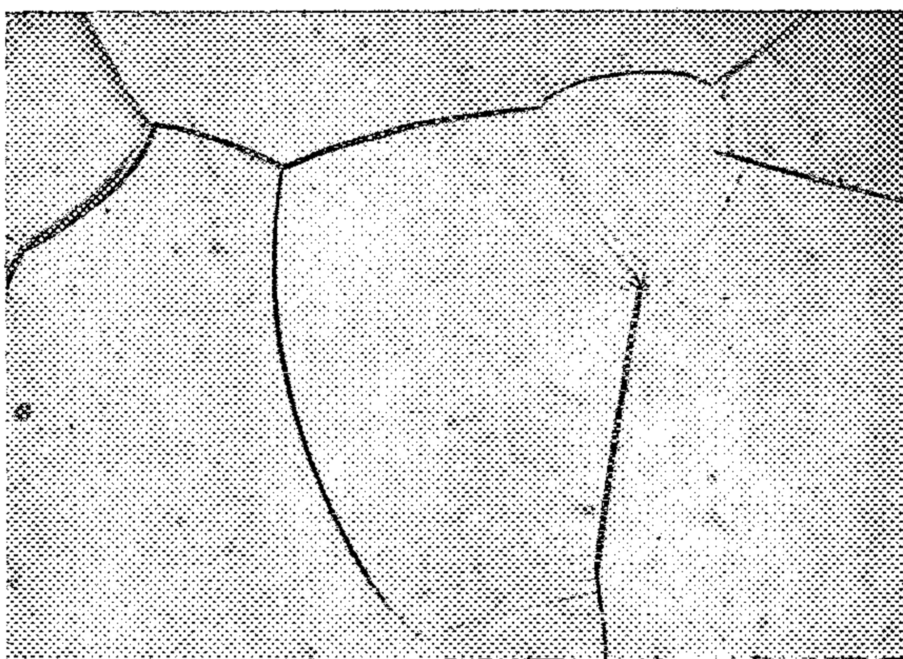


Fig. 3. — Fer de zone fondue recristallisé soumis à deux cyclages thermiques et observé immédiatement après le traitement thermique. (G × 200.)



Fig. 4. — Fer de zone fondue recristallisé soumis à 16 cyclages thermiques, observé après polissage électrolytique et attaque au picral. On remarque l'existence d'une sous-structure. (G × 100.)

éprouvettes sont initialement polies électrolytiquement et attaquées au picral. L'influence des cyclages thermiques est suivie par examen au microscope optique.

Considérons tout d'abord les résultats relatifs aux éprouvettes polygonisées. Après deux cycles l'attaque thermique qui s'est produite au cours du recuit sous vide permet d'observer un déplacement des joints alors que la sous-structure semble ne pas avoir évolué (*fig.* 1). Après 14 nouveaux cycles les joints se sont déplacés d'une quantité plus faible que pendant les deux premiers. L'attaque thermique ne révèle pas de déplacement des sous-joints. Cependant, si l'on fait un polissage électrolytique et une nouvelle attaque au picral, on constate un léger déplacement des sous-joints. Les sous-grains ont conservé une même dimension moyenne (*fig.* 2). Après 32 cycles l'aspect micrographique est inchangé.

Le même essai effectué sur du fer de zone fondue non polygonisé montre qu'après 2 cycles le déplacement des joints est plus important que dans le fer polygonisé (*fig.* 3). Après 16 cycles une sous-structure apparaît (*fig.* 4) qui a gagné tous les grains après 32 cycles. A ce stade elle semble avoir atteint son état final d'énergie minimale, car des cycles ultérieurs n'apportent plus de modification nouvelle à la topographie des sous-joints. Donc le déplacement des joints de grains par cyclage thermique est plus important dans le fer non polygonisé que dans le fer polygonisé. La sous-structure ne tend pas à disparaître, elle est au contraire créée dans un fer recristallisé.

Le même essai effectué sur du fer électrolytique a montré un déplacement très faible des joints de grains : leur mobilité est donc plus grande dans un métal plus pur. D'autre part, la sous-structure n'apparaît pas dans le fer électrolytique recristallisé soumis à 35 cycles. Ceci est en bon accord avec les résultats que nous avions obtenus précédemment [1] sur la température d'apparition de la polygonisation, selon lesquels le fer a une aptitude d'autant plus grande à la polygonisation qu'il est plus pur.

Ces expériences montrent donc que les sollicitations mécaniques à chaud ne permettent pas de faire disparaître l'état polygonisé du fer. De plus, elles mettent en évidence une propriété nouvelle du fer de zone fondue recristallisé : son aptitude à la polygonisation par cyclage thermique.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) J. Talbot, *Colloque des Métaux purs*, Publ. C. N. R. S., p. 161, 1960.
(2) J. Montuelle, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 411.
(3) G. Wyon, J. M. Marchin et P. Lacombe, *Rev. Met.*, novembre 1959, 549.
(4) P. Lesbats et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4154.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLURGIE. — *Purification de l'uranium par fusion de zone verticale réalisée par bombardement électronique.* Note (*) de MM. JACQUES PASCAL et PAUL LACOMBE, présentée par M. Francis Perrin.

La purification par fusion de zone préconisée par Pfann ([1]) a été appliquée avec succès à divers métaux [Al ([2]), Fe ([3]), Zr ([4]), Cu ([5]) Mo et W ([6])]. Le rôle essentiel de la pureté en métallurgie nucléaire a conduit Antill ([7]), puis G. Chaudron et ses collaborateurs ([8]) à appliquer cette méthode à l'uranium. Ces auteurs ont utilisé la fusion, soit verticale en creuset de BeO, soit horizontale en creuset de UO_2, réfractaires minimisant la contamination du métal.

Pour éviter cette contamination, nous avons utilisé la technique de la zone flottante ([9]) qui consiste à fondre localement un barreau vertical sur une longueur telle qu'il n'y ait pas rupture de la veine liquide. La longueur et la stabilité de cette zone sont fixées par la valeur du rapport (tension superficielle du liquide/densité), par le diamètre du barreau qui doit rester inférieur à un diamètre critique, et enfin par le mode de chauffage qui doit injecter une puissance constante.

Nous avons comparé le chauffage par induction H. F. sous 750 kc à celui par bombardement électronique. Par H. F., la fusion d'une zone de 1 cm de long sur barreau de 1 cm de diamètre est obtenue par un inducteur de forme conique à cinq spires. La lévitation électromagnétique due à cet inducteur améliore la stabilité de la zone fondue. De plus, le passage d'un courant continu de 100 A dans le barreau améliore la stabilité par effet de pincement de la zone. Cependant le barreau ne reste pas exactement coaxial à l'inducteur à cause des changements de volume élevés dus à l'allotropie de U et à l'anisotropie de dilatation de l'uranium α. Ainsi le couplage variable entre barreau et inducteur cause une instabilité thermique nécessitant un ajustement constant de la puissance injectée.

Le bombardement électronique évite ces difficultés. Le barreau d'uranium est fondu localement par les électrons émis par un filament de tungstène concentrique au barreau et porté à 2 500° K. Les électrons, accélérés par une tension stabilisée de 5 000 V, fondent sur 6 mm de hauteur un barreau de 5 mm de diamètre. La nappe d'électrons est focalisée par une cupule, concentrique au filament, à un potentiel de — 50 V par rapport au filament. On peut ainsi ajuster la hauteur d'impact des électrons et stabiliser le courant électronique par effet de contre-réaction. On peut donc injecter au barreau une puissance constante, toutes fluctuations du courant électronique dues en particulier aux déplacements relatifs du barreau et de la tête de bombardement étant réduites à moins de 1 % grâce à la contre-réaction. Aussi, contrairement à la fusion par induction,

le transport de la zone devient automatique : le barreau peut subir plusieurs passes en restant coaxial à la tête de bombardement (*fig.* 1).

La fusion électronique a été appliquée à deux uraniums de composition initiale suivante (en 10^{-6}) (tableau I), le premier subissant six passes, le second huit passes à la même vitesse de 1 cm/h.

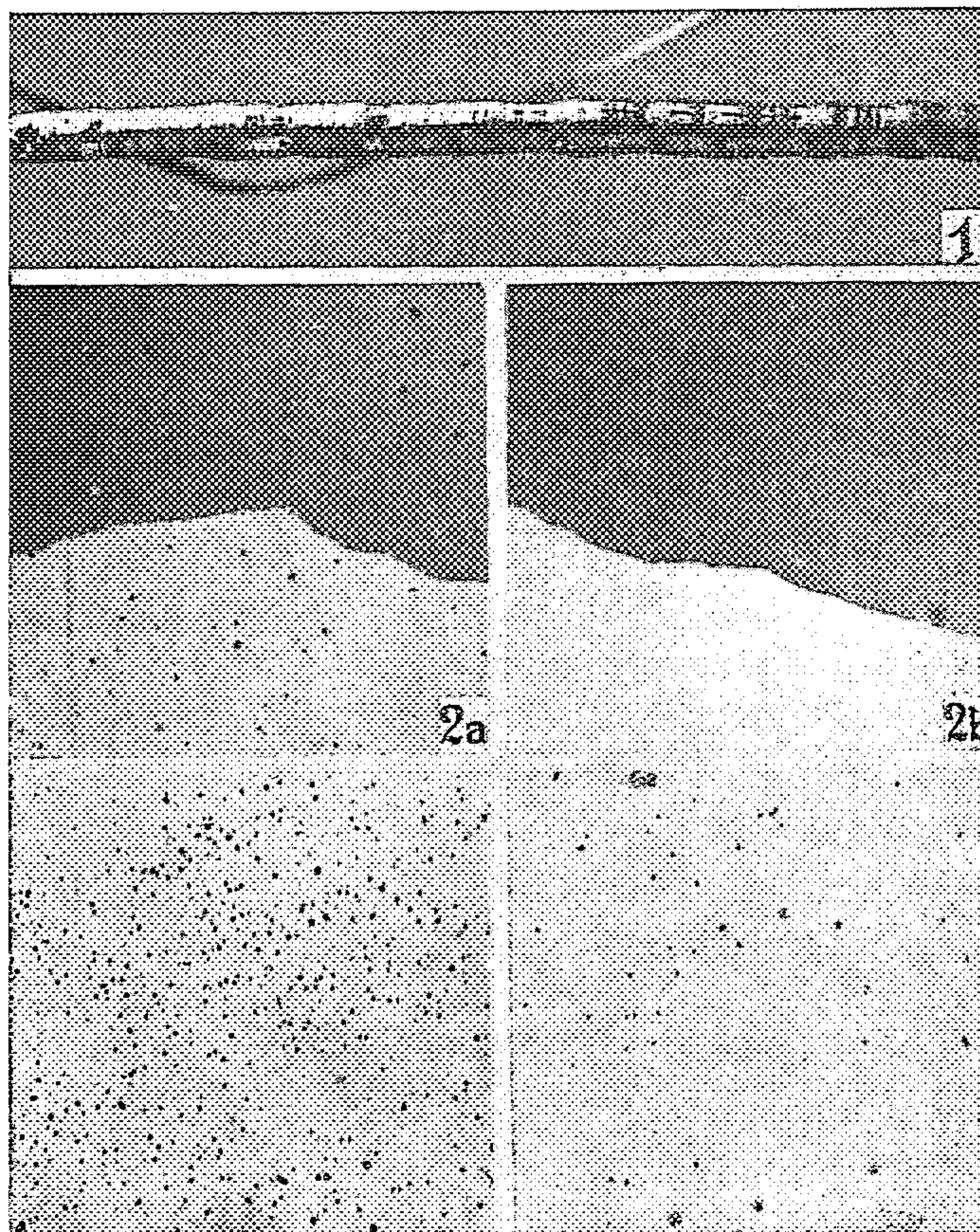


Fig. 1. — Barreau d'uranium ayant subi huit passages de zone. (G × 1.)

Fig. 2. — *a*. Partie non zonée. *b*. Tête du barreau zoné.

En haut : Uranium électrolytique (lumière polarisée).

En bas : Uranium technique (lumière ordinaire). (G × 100.)

Les micrographies comparées du métal initial et de la tête du barreau fondu par zone montrent, par différence de densité des inclusions, l'efficacité de la purification (*fig.* 2). La mesure du rapport des résistances électriques à 20° C et à 20° K (H_2 liquide) précise cette purification.

Après chaque passe, la mesure de la résistance à 20 et 293° K entre deux mêmes repères dans les régions initale, médiane et finale du barreau zoné donne le rapport $R_{293°K}/R_{20°K}$ proportionnel à la conductibilité résiduelle du métal et ceci indépendamment de la variation du profil du barreau d'une passe à l'autre ([11]). Le tableau II montre pour les deux

TABLEAU I.

	Uranium			Uranium	
	tech.	élec. (*).		tech.	élec. (*).
Ag.........	2	$<$ 0,5	Mg.........	60	$\leq$ 50
Al.........	150	$\leq$ 50	Mn.........	10	$\leq$ 2
B..........	0,2	0,1	Mo.........	20	$<$ 20
Be.........	-	$<$ 5	Na.........	-	$<$ 20
Cr.........	20	$<$ 4	Ni.........	20	$<$ 4
Cu.........	20	$<$ 10	Pb.........	70	$<$ 2
Fe.........	200	2 à 3	Si..........	70	50
K..........	5	150	C..........	100	40
Li.........	-	55			

(*) Uranium préparé par électrolyse ignée au C. E. A. suivant le procédé Blumenthal ([10]) et refondu sous vide par M. Mustellier.

métaux une augmentation de la conductibilité pour la tête du barreau, mais plus nette pour l'uranium technique. Pour l'uranium électrolytique le rapport $R_{293^\circ K}/R_{20^\circ K}$ tend vers une limite, comme si la purification cessait d'être efficace après un certain nombre de passes.

TABLEAU II.

	Uranium technique.						Uranium électrolytique.						
Nombre de passes....	0.	1.	2.	4.	5.	6.	0.	1.	2.	3.	4.	7.	8.
Tête.....	-	9,79	11,34	12,53	16,16	17,40	-	24,22	24,86	26,19	26,19	26,91	26,63
Milieu...	-	10,07	10,25	10,24	10,66	10,10	-	23,52	25,54	26,03	24,78	25,77	24,81
Queue...	-	9,41	9,41	8,77	8,60	8,56	-	24,69	24,26	24,85	23,15	22,40	21,84
Barreau total...	11,11	9,70	10,20	10,24	10,56	10,77	24,03	23,93	24,85	25,11	24,44	24,41	23,83

(*) Séance du 21 novembre 1960.

([1]) W. G. PFANN et K. M. OLSEN, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 322. W. G. PFANN, *Zone Melting*, John Wiley, New-York, 1958.

([2]) G. CHAUDRON, *Nature* (London), 197, 1954, p. 923. F. MONTARIOL, R. REICH, P. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 815.

([3]) J. TALBOT, P. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577 R. L. SMITH et J. L. RUTHERFORD, *Trans. A. I. M. E.*, *J. of Metals*, 209, 1957, p. 478.

([4]) G. D. KNEIP et J. O. BETTERTON, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 684. J. P. LANGERON, P. LEHR et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 35-40.

([5]) E. KUNZLER et J. H. WENICK, *Trans. A. I. M. E.*, 212, 1956, p. 856.

([6]) A. CALVERLEY, M. DAVIS et R. F. LEVER, *J. Scient. Instr.*, 34, 1957, p. 142.

([7]) J. E. ANTILL, *Nuclear Power*, 2, 1956, p. 155.

([8]) P. ALBERT, O. DIMITROV, J. LE HERICY et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 965.

([9]) P. H. KECK et M. J. E. GOLAY, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 1297.

([10]) B. BLUMENTHAL, *Progress in Nuclear Energy Metallurgy and Fuels*, vol. 1, p. 62.

([11]) Mesures effectuées par le groupe de M. Quéré au Commissariat à l'Énergie atomique, Saclay.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la méthode de Pariser et Parr. L'obtention rapide des intégrales coulombiennes.* Note de MM. **Georges Bessis** et **Odilon Chalvet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans la méthode de Pariser et Parr ([1]) pour le calcul de l'énergie électronique moléculaire, l'expression de cette énergie ne fait intervenir que quatre types de quantités. Les intégrales atomiques coulombiennes :

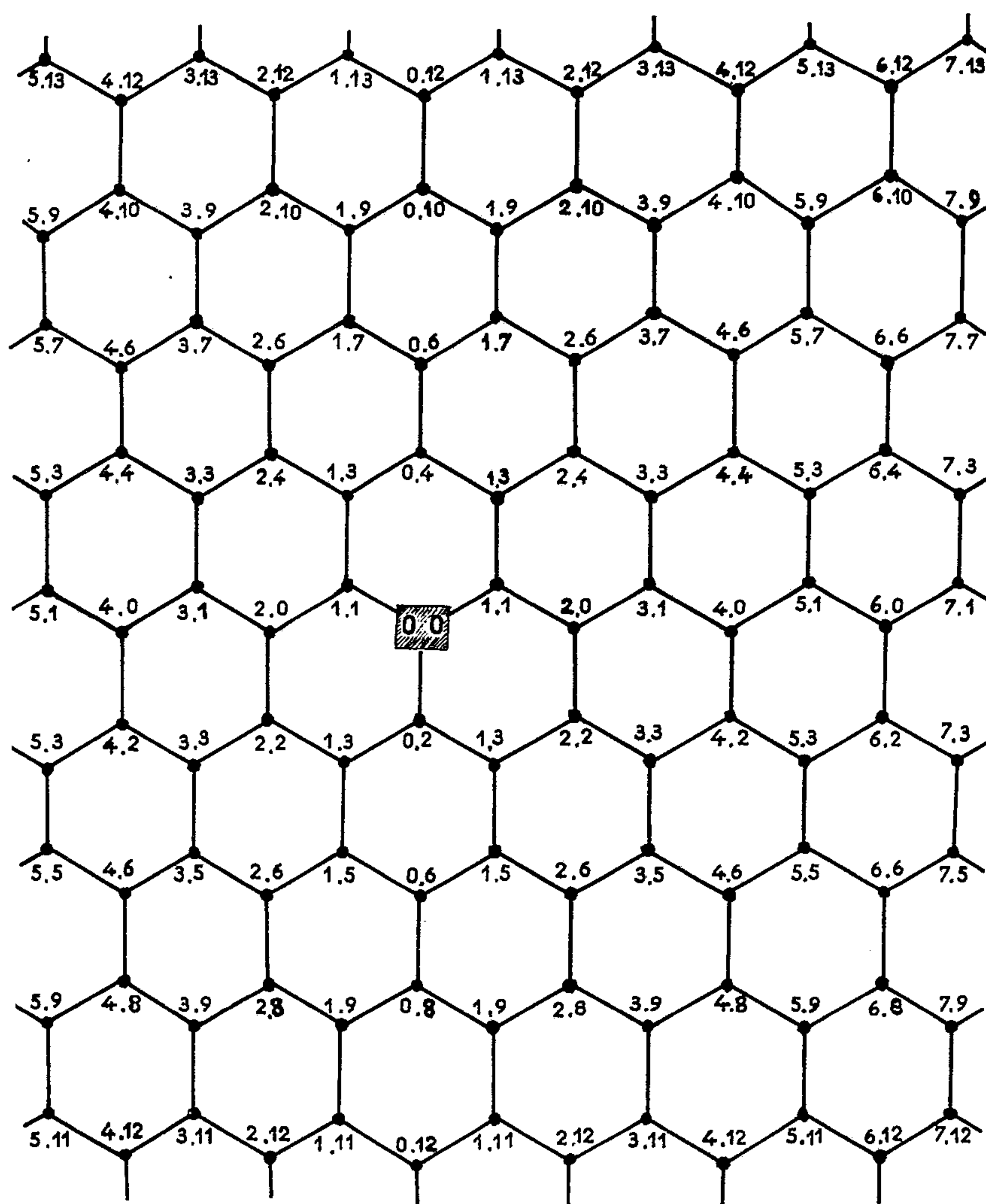
$$\iint \psi_p(1)\psi_p(1)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_q(2)\psi_q(2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

constituent l'un de ces types; on les note plus généralement (pp/qq) (p et q désignent les atomes entre lesquels existe la répulsion coulombienne).

q.	R_{pq} (Å).	CC/CC (eV).	CC/NN (eV).	NN/NN (eV).
(0, 0)	0,000	10,5300	11,4000	12,2700
(0, 2)	1,400	7,2747	7,5805	7,8896
(0, 4)	2,800	4,8649	4,9008	4,9397
(0, 6)	4,200	3,3378	3,3504	3,3636
(0, 8)	5,600	2,5314	2,5371	2,5430
(0, 10)	7,000	2,0361	2,0391	2,0422
(1, 1)	1,400	7,2747	7,5805	7,8896
(1, 3)	2,425	5,4277	5,5071	5,5898
(1, 5)	3,704	3,7584	3,7762	3,7948
(1, 7)	5,048	2,7989	2,8065	2,8144
(1, 9)	6,416	2,2174	2,2213	2,2253
(2, 0)	2,425	5,4277	5,5071	5,5898
(2, 2)	2,800	4,8649	4,9008	4,9397
(2, 4)	3,704	3,7584	3,7762	3,7948
(2, 6)	4,850	2,9088	2,9174	2,9262
(2, 8)	6,102	2,3284	2,3329	2,3375
(2, 10)	7,408	1,9259	1,9285	1,9311
(3, 1)	3,704	3,7584	3,7762	3,7948
(3, 3)	4,200	3,3378	3,3505	3,3636
(3, 5)	5,048	2,7989	2,8065	2,8144
(3, 7)	6,102	2,3284	2,3329	2,3375
(3, 9)	7,275	1,9606	1,9633	1,9661
(4, 0)	4,850	2,9088	2,9174	2,9262
(4, 2)	5,048	2,7989	2,8065	2,8144
(4, 4)	5,600	2,5314	2,5371	2,5430
(4, 6)	6,415	2,2174	2,2213	2,2253
(4, 8)	7,408	1,9259	1,9285	1,9311
(4, 10)	8,516	1,6790	1,6807	1,6824
(5, 1)	6,102	2,3284	2,3329	2,3375
(5, 3)	6,416	2,2174	2,2213	2,2253
(5, 5)	7,000	2,0361	2,0391	2,0422
(5, 7)	7,795	1,8319	1,8341	1,8363
(5, 9)	8,743	1,6359	1,6375	1,6391

P étant toujours le point (o, o).

Bien que la valeur de ces intégrales soit estimée empiriquement au moyen de formules simples fondées sur l'approximation de la sphère uniformément chargée, dans le cas des grosses molécules sans symétrie, le nombre d'intégrales rend le travail laborieux (surtout si l'on tient compte de la nécessité de calculer auparavant les distances interatomiques entre les couples d'atomes p et q).



Il a paru utile de rendre immédiate l'obtention des valeurs de ces intégrales. Nous donnons ici un schéma accompagné d'une table qui permettent d'avoir, sans aucun calcul, les valeurs des intégrales coulombiennes (pp/qq) des hydrocarbures polybenzéniques.

Le schéma formé d'hexagones égaux (côté 1,40 Å) permet de retrouver le squelette de n'importe quel hydrocarbure polybenzénique actuellement connu. Le point OO doit être toujours un des atomes définis par l'intégrale

à évaluer : Ainsi, dans les figures constituées par les atomes numérotés :

(0, 0)	(1, 1)	(1, 3)	(2, 4)	(3, 3)	(3, 1)	(2, 0)	(2, 2)	(1, 3)	(0, 2)
(0, 0)	(1, 1)	(2, 0)	(3, 1)	(4, 0)	(5, 2)	(3, 3)	(2, 2)	(1, 3)	(0, 2)
(0, 0)	(1, 1)	(2, 0)	(2, 2)	(1, 3)	(0, 2)	(1, 3)	(2, 2)	(2, 0)	(1, 1)

le point OO représente respectivement les sommets α, β et 9 de la molécule de naphthalène.

Les valeurs des distances interatomiques et les intégrales figurant dans la table ont été calculées automatiquement sur l'ordinateur I. B. M. 704 [le programme écrit en Fortran II suit essentiellement le processus de calcul décrit par Pariser et Parr (1)].

Les tables ci-dessus reproduisent à titre d'exemple les valeurs des intégrales pour les couples d'atomes CC, CN, NN, les Z effectifs correspondants étant $Z_C = 3{,}25$, $Z_N = 3{,}90$.

(1) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 21, 1953, p. 767.

Centre de Mécanique Ondulatoire appliquée
155, rue de Sèvres, Paris, 15e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Application de la méthode de l'inhibition momentanée à l'étude des systèmes réactionnels à trois limites d'explosion.* Note de Mlle **Christiane Kourilsky**, MM. **Henri James** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

La méthode de l'inhibition momentanée, déduite du phénomène des flammes à longs retard paraît devoir, dans certaines conditions, être une méthode pratique d'étude des réactions à trois limites de pressions d'explosion.

L'étude, par la méthode statique, des systèmes réactionnels en phase gazeuse qui présentent les trois conditions critiques de pression correspondant au déclenchement du processus explosif (systèmes dits à trois limites d'explosion) apparaît généralement difficile, en particulier en ce qui concerne l'observation des phénomènes se produisant dans le domaine d'explosion.

Il serait cependant d'un grand intérêt de préciser, en fonction de la théorie des réactions en chaînes à l'aide de laquelle on interprète les conditions critiques de pressions inférieure et supérieure, l'évolution de l'activité réactionnelle entre ces deux limites. Il apparaît non moins intéressant de distinguer les mécanismes réactionnels dont dépendent les phénomènes explosifs du domaine en péninsule d'une part et de la troisième limite d'autre part, dans les conditions expérimentales où l'on doit s'attendre à observer la transition de l'un à l'autre de ces mécanismes.

La méthode de l'inhibition momentanée (1) paraît, dans certaines conditions, être une méthode d'investigation des phénomènes précédemment envisagés. La première tentative dans ce sens a été l'étude de l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par l'ammoniac (2).

Contrairement à l'oxyde de carbone, l'hydrogène offre des possibilités beaucoup plus grandes d'étude du processus explosif à trois limites de pression. En contrepartie, l'inhibition de la combustion de l'hydrogène apparaît beaucoup moins aisée que celle de la réaction oxyde de carbone-oxygène. C'est ainsi que l'action inhibitrice très importante de l'ammoniac sur la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone ne se retrouve pas dans le cas de la combustion de l'hydrogène (3).

Par contre, les amines aliphatiques (4), (5) se présentent comme des inhibiteurs extrêmement actifs de la réaction hydrogène-oxygène. Ces derniers composés ne permettent cependant pas de nous soustraire au problème de l'inhibition-promotion secondaire attribuable aux oxydes de l'azote : produits de combustion de l'inhibiteur introduit (6). C'est pourquoi nous avons utilisé, comme inhibiteur de la réaction hydrogène-oxygène, les dérivés halogénés du méthane qui présentent un pouvoir inhibiteur élevé, comparable à celui des amines précédemment envisagées, sans donner

lieu à la possibilité d'intervention des oxydes de l'azote. Les phénomènes d'inhibition, dans ces conditions, sont demeurés qualitativement les mêmes que dans le cas des amines et nous apportent ainsi un nouvel argument en faveur de l'interprétation avancée [2].

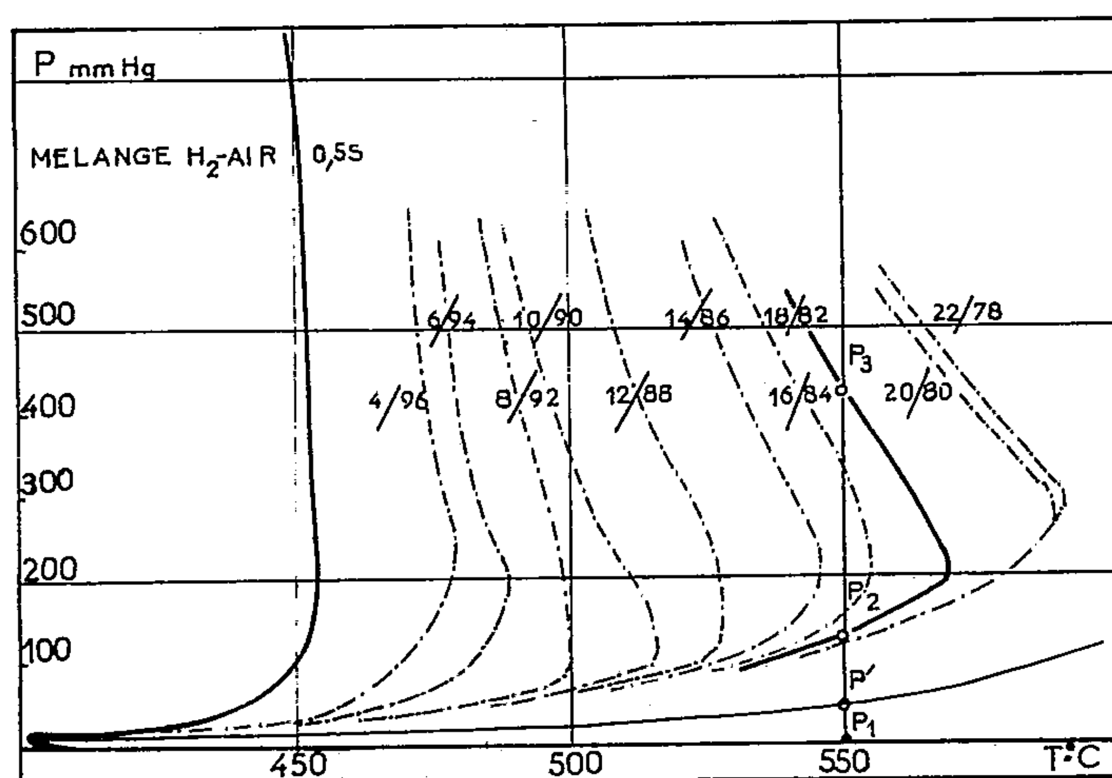


Fig. 1

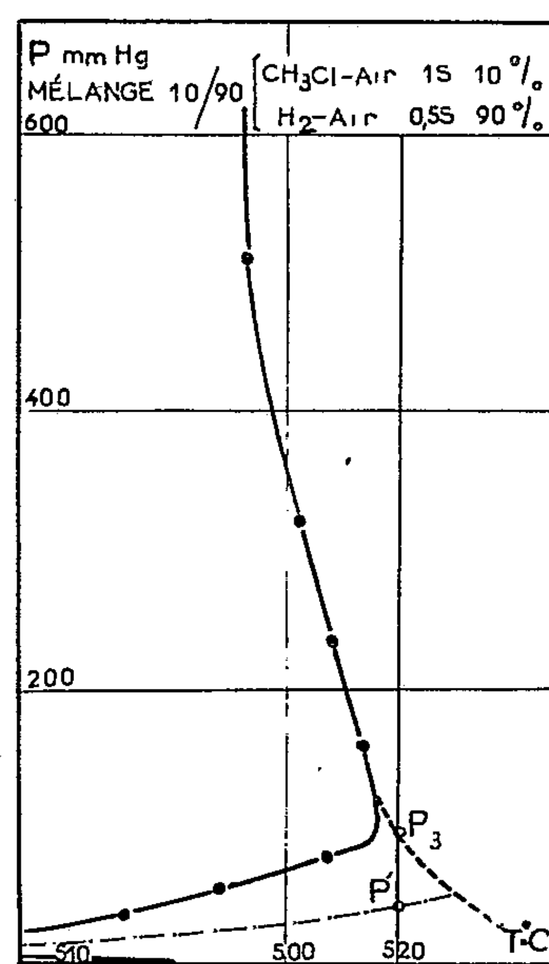


Fig. 3.

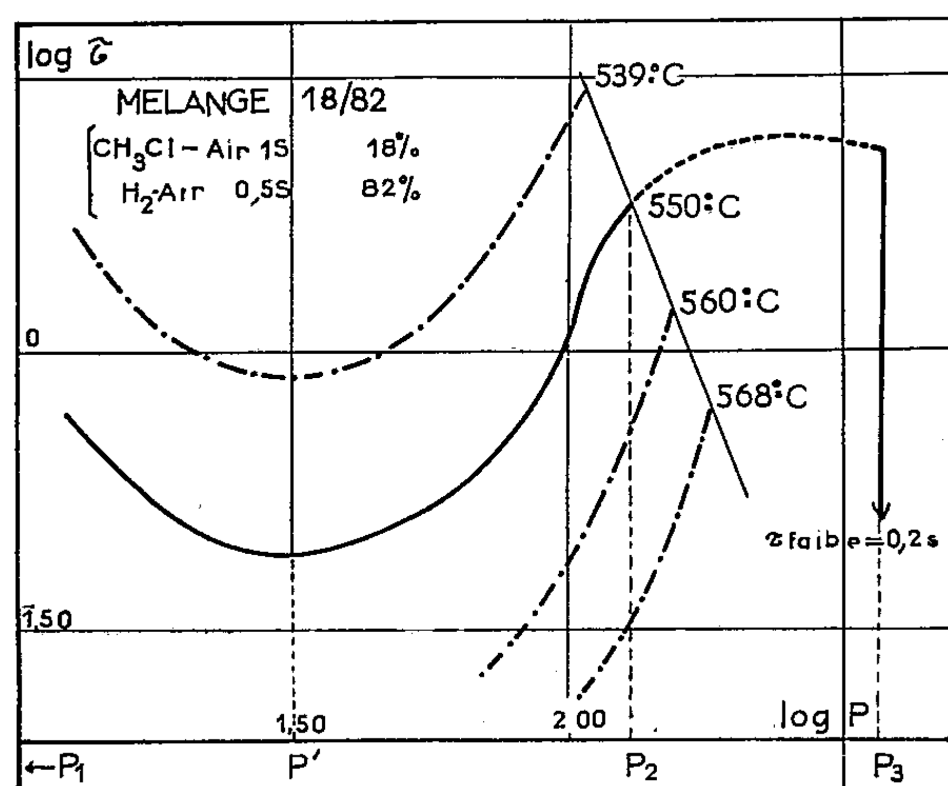


Fig. 2.

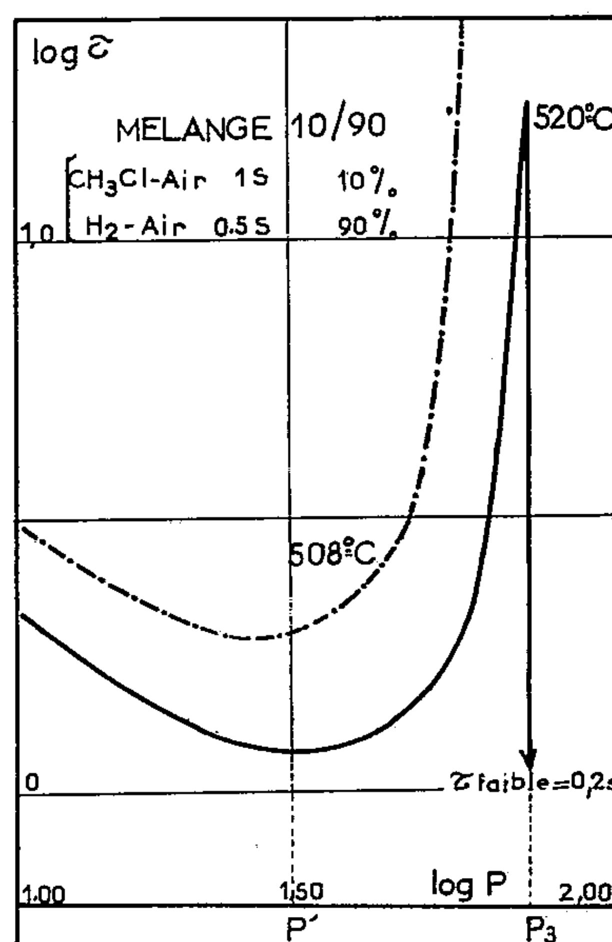


Fig. 4.

Deux observations expérimentales nous paraissent répondre aux problèmes dont nous suggérions l'étude au début de cette Note :

1° la variation d'activité réactionnelle de la réaction hydrogène-oxygène, à l'intérieur du domaine d'explosion en péninsule, se traduit, dans le phénomène d'inhibition, par la variation discontinue des retards de la combus-

tion explosive de l'hydrogène : variation (*fig.* 2) en relation étroite avec la morphologie (*fig.* 1) du domaine d'explosion correspondant;

2° l'étude de la variation des retards à l'explosion en fonction de la pression du mélange gazeux, sur une isotherme située à la fois dans le domaine d'explosion en péninsule et dans celui délimité aux pressions élevées par la troisième limite d'explosion, fait apparaître (*fig.* 3 et 4) la transition attendue entre les deux mécanismes réactionnels : passage brutal de l'explosion à période d'induction notable propre au mécanisme du domaine en péninsule, à l'explosion sans retard du type haute pression.

On peut ainsi, pour la première fois croyons-nous, délimiter, à l'intérieur du domaine d'explosion de l'hydrogène, la limite entre les deux processus réactionnels de cette réaction, limite en quasi prolongement de celle de haute pression dite troisième limite. Ces observations, dont nous poursuivons actuellement l'exploitation quantitative, nous paraissent apporter des possibilités nouvelles d'étude de ce type de système réactionnel particulièrement complexe.

(1) H. JAMES, *Rev. Inst. Franç. Pétr.*, 13, 1958, p. 338.

(2) H. JAMES et P. LAFFITTE, *Rev. Inst. Franç. Pétr.*, 13, 1958, p. 349.

(3) R. DAVID, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1957.

(4) F. VIDAL, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1958 (*J. Chim. Phys.*, sous presse).

(5) F. CUSIN, C. KOURILSKY et H. JAMES, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(6) D. KOPP, A. KOWALSKY, A. SAGULIN et N. N. SEMENOFF, *Z. Physik. Chem.*, B 6, 1930, p. 307.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosages comparés du cobalt, du chrome, du cuivre, du nickel et du vanadium, en traces dans les roches silicatées, par spectrographie d'émission dans l'arc et par colorimétrie.* Note (*) de M. **Pierre Maurel** et Mlle **Colette Ruppli**, présentée par M. Jean Wyart.

On vérifie la précision d'une technique spectrographique de dosage des éléments en traces dans les roches silicatées en comparant les résultats obtenus avec ceux donnés par la colorimétrie. La vérification a porté sur cinq éléments, Co, Cr, Cu, Ni et V, en traces dans sept roches différentes. Accord satisfaisant des valeurs trouvées par les deux méthodes.

Dans une précédente Note [1], nous avons décrit une méthode de dosage de plusieurs éléments en traces dans les roches, par spectrographie d'émission dans l'arc, et nous en avons montré la bonne reproductibilité. Poursuivant la mise au point de cette méthode, nous avons cherché à évaluer sa précision. En effet, une méthode de dosage peut être très reproductible, mais entachée d'erreurs systématiques importantes.

C'est pourquoi nous avons comparé les teneurs en cobalt, chrome, cuivre, nickel et vanadium, déterminées par notre méthode spectrographique, aux valeurs obtenues par une voie entièrement différente, colorimétrique, dans sept roches de compositions chimiques et minéralogiques diverses :

a. Quatre roches argileuses de la bordure sud du Causse du Larzac (Aveyron) :
  1. Grès permien rouge à illite, quartz et feldspaths;
  2 : Argile sableuse triasique à illite;
  3 : Marne gypseuse du trias supérieur;
  4 : Marne noire du lias, à illite, chlorite, et kaolinite.

b. Un granite à biotite de la région d'Andlau (Vosges).

c. Un basalte à olivine des environs de Vic-sur-Cére (Cantal).

d. La diabase W_1, échantillon standard américain.

Dans les dosages spectrographiques, nous avons suivi exactement la technique déjà exposée [1]. Dans les dosages colorimétriques, nous avons suivi les méthodes indiquées par Sandell [2] :

Le chrome et le vanadium sont amenés en solution à partir d'une même fusion alcaline; on entraîne les chromates et les vanadates par des lavages répétés à l'eau. Sur une fraction de la solution obtenue, on dose le chrome par la diphénylcarbazide à 5 400 Å. Sur une autre fraction, on extrait le vanadium par le chloroforme sous forme d'hydroxyquinoléate; après évaporation du solvant, on procède au dosage colorimétrique de l'acide phosphovanadotungstique à 4 000 Å.

Le cobalt, le cuivre et le nickel sont dosés sur trois fractions différentes de la solution obtenue après attaque sulfofluorhydrique de la roche :

— On extrait le dithizonate de cobalt par le tétrachlorure de carbone, et, après évaporation du solvant, on dose le cobalt par le sel nitroso-R à 5 000 Å.

— Les cations gênants étant complexés par le versénate, on extrait le diéthyldithiocarbamate de cuivre par le chloroforme et l'on en effectue la colorimétrie à 4 350 Å.

— On extrait le diméthylglyoximate de nickel par le chloroforme, et après l'avoir repris par une solution acide, on le dose en milieu oxydant à 4 450 Å.

Pour toutes ces mesures, nous avons utilisé un spectrophotomètre « Jean et Constant » équipé d'un monochromateur à prisme.

Dans le tableau I, nous donnons, en parties par million, les concentrations obtenues par les deux méthodes. Avec les valeurs spectrographiques, nous indiquons la dispersion calculée comme nous l'avons déjà exposé (1). En colorimétrie, nous n'avons pas déterminé la dispersion systématiquement pour tous les échantillons; cependant, pour chaque élément, nous avons répété les mesures seize fois pour l'une des roches analysées, et nous avons calculé la déviation standard correspondante. Ces dispersions figurent dans le tableau à côté des valeurs colorimétriques.

TABLEAU I.

	Co		Cr		Cu		Ni		V	
	spectro.	color.	spectro.	color.	spectro.	color.	spectro.	color.	spectro.	color.
1........	16,5±2,5	14	107±13	93	14±1,5	20	50±4	47	159±33	135
2........	13±1,5	15	117±9	88	56±4	42±1	49±5	40	117±14	117
3........	9±2	4	57±7	50±4	8±2	12	13±1,5	18	65±10	70±7
4........	15±1,5	20	141±21	116	34±1	32	49±5	52	207±34	199
Granite...	∼0	n. d.	9±2	3	5±1	8	1±0,5	n. d.	37±5	31
Basalte...	45±4	53	394±37	300	56±6	68	233±35	202	217±49	204
W_1......	36±7	47±10	133±27	110	153±26	125	77±7	86±6	247±26	265

n. d., non dosé.

Dans les limites des dispersions calculées (en moyenne 15 %), on constate, pour l'ensemble des éléments, un accord satisfaisant des valeurs spectrographiques et colorimétriques. Pour le cobalt, le cuivre, le nickel et le vanadium, ces valeurs ne présentent pas d'écart systématique. Dans le cas du chrome, les résultats spectrographiques sont systématiquement plus élevés (environ 20 %) que ceux déterminés par colorimétrie. On peut expliquer cet écart par une mise en solution incomplète du chrome. En effet, nous avons constaté qu'une fraction de cet élément restait dans le produit de l'attaque après l'extraction, quelles que soient les précautions prises.

Le bon accord des deux méthodes nous donne la garantie qu'aucune d'elles, et en particulier notre technique spectrographique, n'est entachée d'erreurs systématiques notables. En effet, il est très peu probable que, dans ces deux méthodes, des erreurs systématiques qui sont de nature essentiellement différente aient pu jouer dans le même sens et dans les mêmes proportions pour tous les cas étudiés.

Nous sommes donc assurés de la précision de cette méthode spectrographique qui permet le dosage simultané de plusieurs éléments en traces, indépendamment de toute courbe d'étalonnage et pour toute une gamme de roches silicatées.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) P. MAUREL et C. RUPPLI, *Comptes rendus*, 248, 1960, p. 3854.

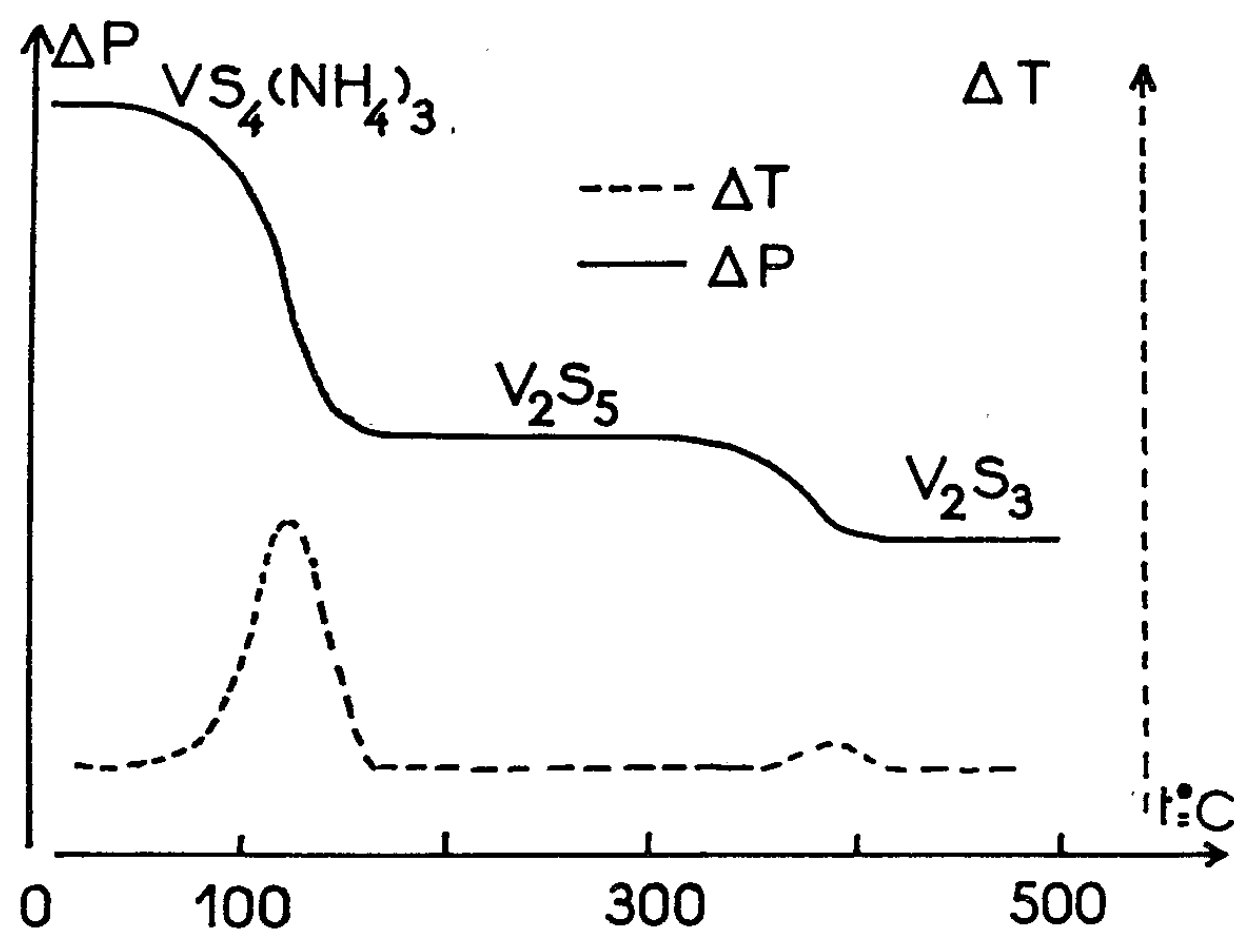
(2) E. B. SANDELL, *Colorimetric Determinations of Traces of Metals*, 1959.

(*Laboratoire de Minéralogie*, 1, *rue V.-Cousin, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Conditions de préparation et pyrolyse de l'orthotétrathiovanadate d'ammonium.* Note de MM. **Abel Buisine** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'action du sulfure d'ammonium sur les solutions de vanadate de sodium a permis de préciser les conditions de préparation de l'orthotétrathiovanadate d'ammonium. La pyrolyse de ce thiosel aboutit à V_2S_3 par l'intermédiaire de V_2S_5, stable jusqu'à 300° et dont l'existence est confirmée.

Les thiovanadates d'ammonium cristallisent à partir de solutions de vanadate alcalin et de sulfure d'ammonium [1], mais les réactions qui interviennent sont complexes : outre la sulfuration des vanadates, il se produit une réduction avec précipitation plus ou moins importante d'hydroxyle de vanadyle qui appauvrit la solution en vanadium et, par conséquent, rend difficiles la cristallisation et la séparation des thiosels.



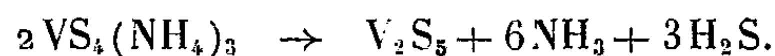
Nous avons donc étudié les conditions de formation de l'hydroxyle de vanadyle en fonction de la température et de la concentration respective des solutions en vanadate alcalin et sulfure d'ammonium.

Une élévation de température favorise la réduction et par conséquent la précipitation d'hydroxyle de vanadyle, de même que la dilution des solutions qui accentue l'hydrolyse des thiosels dissous. Cette précipitation est très rapide, elle est achevée 20 mn après la préparation des solutions. La réduction est essentiellement liée aux concentrations relatives en ions $S^{=}$ et en vanadium. Le précipité de $VO(OH)_2$ augmente régulièrement avec la concentration de la solution en V_2O_5. Cependant pour de faibles quantités de vanadium, il ne se forme pas de précipité. Dans l'opé-

ration inverse, addition de sulfure d'ammonium à une solution de vanadate, la presque totalité du vanadium précipite immédiatement sous forme d'hydroxyle de vanadyle qui se redissout très rapidement pour donner une solution limpide : le sulfure d'ammonium agit donc d'abord comme réducteur, puis solubilise l'hydroxyle de vanadyle pour donner une solution de thiosels. La solubilité à 20° est égale à $2{,}62.10^{-2}$ mole de $VO(OH)_2$ par litre de solution de sulfure d'ammonium à 20 %.

La mise en application de ces résultats a permis la préparation de l'orthotétrathiovanadate d'ammonium. La solution mère est réalisée par addition à 20 ml d'une solution saturée de pyrovanadate de sodium (1,83 N en vanadium) de 800 ml de sulfure d'ammonium obtenu en saturant, à 20°, par H_2S, de l'ammoniaque à 21 % (5,92 at-g de soufre par litre). Cette solution mère, maintenue à 0°, est parcourue par un courant de gaz sulfhydrique. La précipitation est complète au bout de 4 jours. L'analyse chimique confirme qu'il s'agit bien de l'orthotétrathiovanadate d'ammonium $VS_4(NH_4)_3$ qui cristallise anhydre sous forme d'aiguilles violettes à reflets verdâtres.

L'analyse thermogravimétrique de ce thiosel, sous atmosphère d'azote désoxygéné (courbe en trait plein) indique l'existence de deux paliers de décomposition; vers 60°, le premier palier correspond, d'après la perte de poids et l'analyse des gaz dégagés, à la réaction



$$2\,VS_4(NH_4)_3 \rightarrow V_2S_5 + 6\,NH_3 + 3\,H_2S.$$

A partir de 300°, la deuxième perte de poids montre la formation du sesquisulfure de vanadium, suivant la réaction



$$V_2S_5 \rightarrow V_2S_3 + 2\,S.$$

La courbe d'analyse thermique différentielle confirme ces deux résultats (courbe en traits discontinus).

Intermédiairement, la décomposition conduit à un produit dont l'analyse correspond à V_2S_5. Il s'agit bien de l'hémipentasulfure et non du mélange $V_2S_3 + 2S$ de même composition. En effet, sa susceptibilité magnétique spécifique est égale à $4{,}6.10^{-6}$ alors que celle du mélange est $2{,}7.10^{-6}$. De plus, le chauffage sous vide ne l'altère pas, tandis que, dans les mêmes conditions, le mélange laisse apparaître du soufre sur les parois froides.

L'hémipentasulfure est une poudre noire amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Les solutions alcalines le détruisent rapidement en donnant une solution rouge de thiovanadate. Chauffé en atmosphère d'oxygène, il s'oxyde brutalement vers 105° en donnant un dégagement de SO_2 et de l'oxyde V_2O_5 qui est légèrement attaqué en surface avec formation de sulfate de vanadyle.

En conclusion, l'étude de l'action du sulfure d'ammonium sur les solutions de vanadates, nous a permis de préciser les conditions d'obtention de solutions limpides de thiosels à partir desquelles nous avons cristallisé l'orthotétrathiovanadate d'ammonium. La pyrolyse de ce composé conduit, à partir de 60°; à l'hémipentasulfure V_2S_5 qui, à 300°, se décompose à son tour en sesquisulfure et soufre. Nous confirmons donc l'existence de V_2S_5, jusqu'ici assez controversée (2) et donnons une méthode facile pour sa préparation à l'état pur.

(1) KRUSS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 3, 1893, p. 264.

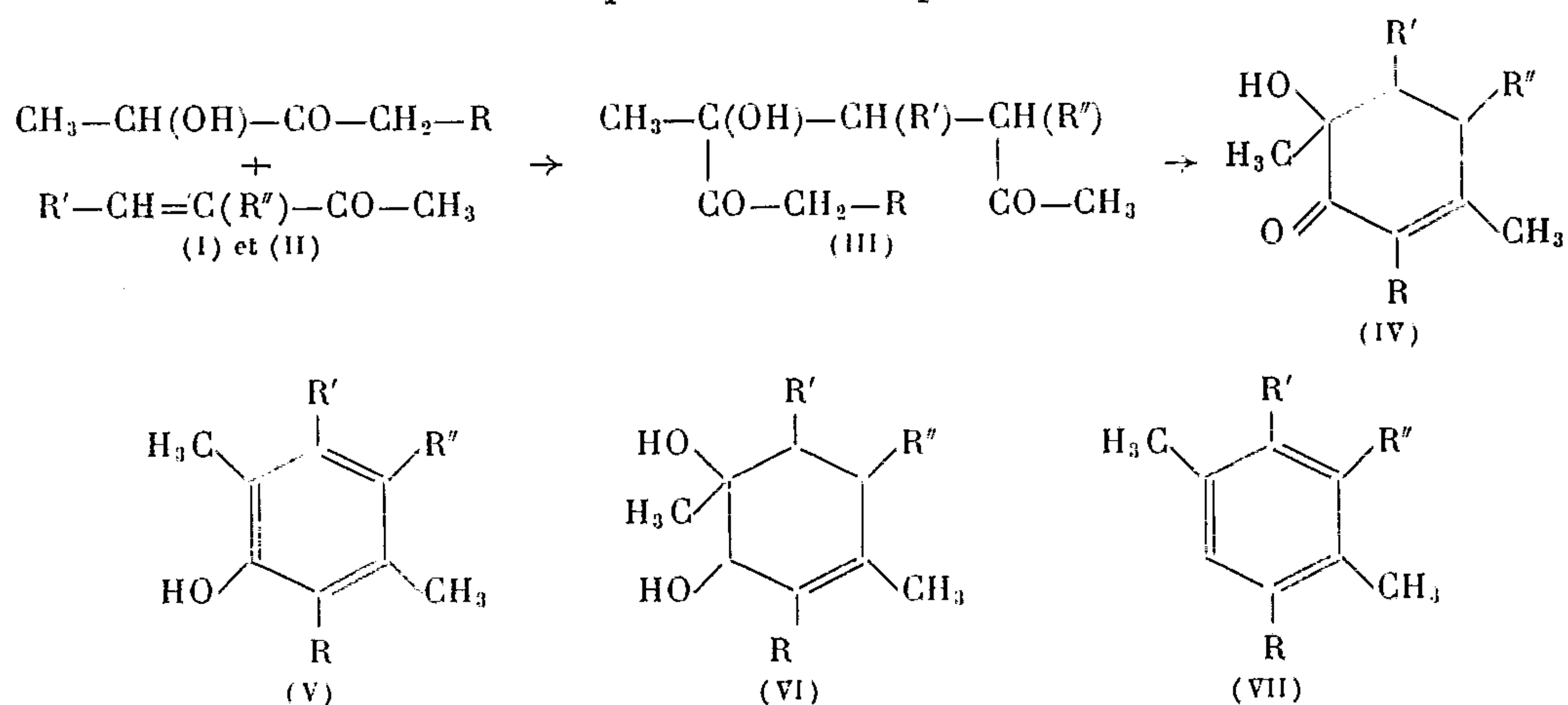
(2) PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, 12, Masson, Paris, 1958, p. 94.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, III, Faculté des Sciences, Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition nucléophile des α-cétols sur les cétones α-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Jean Colonge** et **Pierre Brison**, présentée Par M. Marcel Delépine.

Les α-cétols aliphatiques s'additionnent sur les cétones α-éthyléniques avec formation de cétols cyclohexéniques.

L'addition nucléophile des α-cétols (I) sur les cétones α-éthyléniques (II) a lieu sous l'influence de la potasse alcoolique :



Chez les cétols (I), l'hydrogène le plus mobile est donc celui du carbone alcoolique et non celui du CH_2 opposé.

Au cours de cette condensation, il ne paraît pas possible d'isoler les dicétones-alcools (III) car ces composés se cyclodéshydratent dès leur formation en les cétols (IV) dont les constitutions ont été établies par transformation en phénols (V) et en hydrocarbures aromatiques (VII). En effet, les cétols (IV) sont déshydratables par chauffage avec de l'acide phosphorique en phénols, tandis qu'hydrogénés par l'hydrure double de lithium et d'aluminium, ils conduisent à des glycols éthyléniques (VI) fournissant, par déshydratation au moyen de l'acide polyphosphorique, les hydrocarbures (VII).

Les réactifs utilisés sont la *butanol*-2 *one*-3 et la *pentanol*-2 *one*-3 comme cétols et la *méthyl*-2 *butène*-1 *one*-3 et la *benzylidèneacétone* comme cétones éthyléniques.

Triméthyl-1.4.5 *cyclohexène*-3 *ol*-1 *one*-2 $C_9H_{14}O_2$ (IV, R = R′ = H, R″ = CH_3) : Liquide incolore, $É_2$ 77-79°; d_4^{25} 1,032; n_D^{25} 1,4890.

Triméthyl-2.4.5 *phénol*, $C_9H_{12}O$ (V, R = R′ = H, R″ = CH_3) : Aiguilles, F 70°; $É_{15}$ 120-122°, en accord avec la littérature; *ester acétique*, F 34°.

Diméthyl-1.4 *phényl*-6 *cyclohexène*-3 *ol*-1 *one*-2, $C_{14}H_{16}O_2$(IV, R=R″=H, R′ = C_6H_5) : Solide, F 157°; $É_2$ 158-160°.

Diméthyl-2.5 *phényl*-3 *phénol* ou *diméthyl*-2.5 *hydroxy*-3 *biphényle*, $C_{14}H_{14}O$ (V, R = R″ = H, R′ = C_6H_5) : Aiguilles, F 92°; $É_5$ 160°; *ester acétique*, F 50°; *ester p-nitrobenzoïque*, F 140°.

Diméthyl-2.5 *biphényle*, $C_{14}H_{14}$ (VII, R = R″ = H, R′ = C_6H_5) : Liquide $É_4$ 106-108°; d_4^{25} 0,987; n_D^{25} 1,5775.

Tétraméthyl-1.3.4.5 *cyclohexène*-3 *ol*-1 *one*-2, $C_{10}H_{16}O_2$ (IV, R= R″= CH_3, R′ = H) : Liquide, $É_3$ 99°; d_4^{25} 1,016; n_D^{25} 1,4870.

Tétraméthyl-2.3.4.6 *phénol*, $C_{10}H_{14}O$ (V, R = R″ = CH_3, R′ = H) : Aiguilles $É_{17}$ 131°; F 78°, en accord avec la littérature; *ester p-nitrobenzoïque*, F 92°.

Tétraméthyl-1.2.3.5 *benzène*, $C_{10}H_{14}$ (VII, R = R″ = CH_3, R′ = H) : Liquide $É_{25}$ 85°; d_4^{25} 0,877; n_D^{25} 1,5040.

Tétraméthyl-1.2.3.5 *dibromo*-4.6 *benzène*, $C_{10}H_{12}Br_2$: Aiguilles incolores, F 198°, en accord avec la littérature.

Triméthyl-1.3.4 *phényl*-6 *cyclohexène*-3 *ol*-1 *one*-2, $C_{15}H_{18}O_2$ (IV, R = CH_3 R′ = C_6H_5, R″ = H) : Liquide visqueux, $É_2$ 148-150°.

Triméthyl-2.4.5 *hydroxy*-3 *biphényle*, $C_{15}H_{16}O$: Liquide d'odeur phénolique, $É_3$ 136-138°; *ester acétique*, $É_4$ 163-164°.

Triméthyl-2.4.5 *biphényle* $C_{15}H_{16}$ (VII, R = CH_3, R′ = C_6H_5, R″ = H); Liquide huileux, $É_5$ 120-121°; d_4^{25} 0,982; n_D^{25} 1,5730.

Ces travaux sont poursuivis avec les α-cétols cyclohexaniques.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

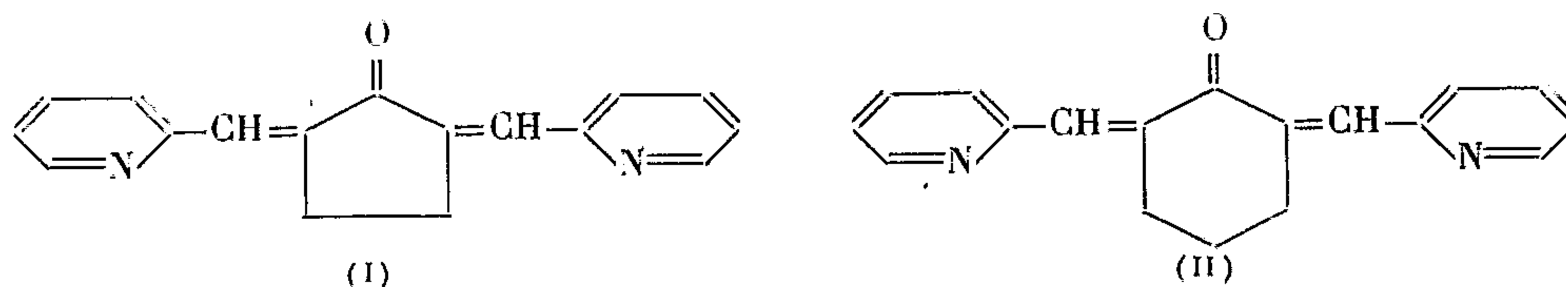
(*Faculté des Sciences, Chimie organique*, 1, *rue Raulin, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation des aldéhydes pyridiques avec les cyclanones.* Note de MM. **Nguyen P. Buu Hoï** et **Nguyen Dat Xuong**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le comportement des aldéhydes pyridiques vis-à-vis des cyclanones en présence de catalyseurs alcalins est analogue à celui des aldéhydes aromatiques : deux molécules d'aldéhyde réagissent sur une molécule de cétone pour fournir une dipyridalcyclanone. Les dérivés de l'aldéhyde β-pyridique ressemblent plus aux dibenzalcyclanones correspondantes que les dérivés des aldéhydes α- et γ-pyridiques.

On sait que les cyclanones ayant des groupements méthylène en α- et α'- de la fonction cétone réagissent facilement avec deux molécules d'une aldéhyde aromatique nucléaire (ou d'une aldéhyde thénoïque) pour donner naissance à des bis-arylidènecyclanones, en présence de catalyseurs alcalins ([1]); certaines des cétones diéthyléniques ainsi préparées ont reçu des applications pratiques en tant que substances cholérétiques ([2]) (cas de la bis-vanillalcyclohexanone). Aussi, nous a-t-il semblé intéressant d'étudier systématiquement la condensation des aldéhydes pyridiques avec quelques cyclanones dans des conditions analogues, en opérant avec deux molécules d'aldéhyde pour une molécule de cétone, et en utilisant la soude alcoolique comme catalyseur de la réaction. Les aldéhydes mises en jeu sont les aldéhydes α, β et γ-pyridiques, et les cyclanones examinées sont la cyclopentanone, la cyclohexanone, la méthyl-4 cyclohexanone, et la cyclohexyl-4 cyclohexanone. Les condensations ont été réalisées à la température ordinaire et en milieu alcoolique. Nous avons ainsi obtenu des dipyridalcyclanones attendues, avec d'excellents rendements.

1. Dérivés de l'aldéhyde picolique (ou α-pyridique). — Avec la cyclopentanone, on obtient la di-(α-pyridal)-2.5 cyclopentanone ([1]) ($C_{17}H_{14}ON_2$, calculé %, N 10,7; trouvé %, N 10,4), aiguilles soyeuses jaune pâle, brillantes, F 197° (de l'éthanol), donnant avec l'acide sulfurique une halochromie jaune verdâtre. Avec la cyclohexanone, il se



forme la *di-(α-pyridal)*-2.6 *cyclohexanone* (II) ($C_{18}H_{16}ON_2$, calculé %, C 78,4; H 5,8; N 10,15; trouvé %, C 78,2; H 5,4; N 10,0) cristallisant de l'éthanol en fines aiguilles sensiblement incolores; F 190°, halochromie jaune avec SO_4H_2. La *di-(α-pyridal)*-2.6 *méthyl-4 cyclohexanone* ($C_{19}H_{18}ON_2$, calculé %, C 78,7; H 6,3; N 9,7; trouvé %, C 78,9; H 6,4; N 9,8) obtenue

avec la méthyl-4 cyclohexanone, cristallise de l'éthanol en fines aiguilles jaune pâle, F 151°, halochromie jaune orangé avec SO_4H_2. La *di-(α-pyridal)-2.6 cyclohexyl-4 cyclohexanone* ($C_{24}H_{20}ON_2$, calculé %, C 80,5; H 7,3; N 7,8; trouvé %, C 80,7; H 7,3; N 7,5) préparée à partir de la cyclohexyl-4 cyclohexanone, cristallise de l'éthanol en prismes brillants, faiblement jaunâtres, F 191°, halochromie orangée avec SO_4H_2.

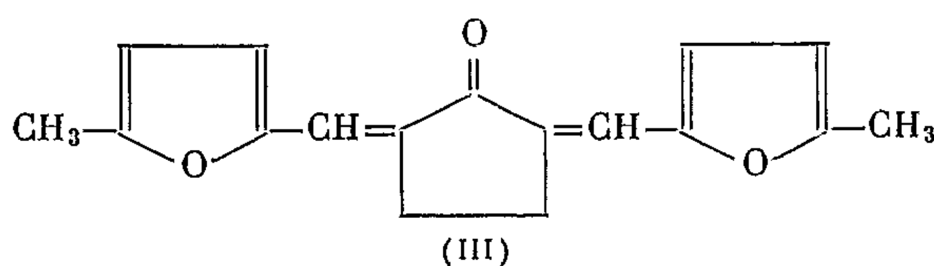
2. Dérivés de l'aldéhyde nicotinique (ou β-pyridique). — La cyclopentanone conduit à la *di-(β-pyridal)-2.5 cyclopentanone* ($C_{17}H_{14}ON_2$, calculé %, C 77,9; H 5,4; N 10,7; trouvé %, C 77,6; H 5,5; N 10,5) cristallisant de l'éthanol sous forme de fines aiguilles jaunâtres F 230°, halochromie rouge carmin avec H_2SO_4. Avec la cyclohexanone, on obtient la *di-(β-pyridal)-2.6 cyclohexanone* ($C_{18}H_{16}ON_2$, calculé %, N 10,15; trouvé %, N 10,2), fines aiguilles jaune pâle, F 151° (de l'éthanol), halochromie rouge carmin avec H_2SO_4. Avec la méthyl-4 cyclohexanone, il se forme la *di-(β-pyridal)-2.6 méthyl-4 cyclohexanone* ($C_{19}H_{18}ON_2$, calculé %, N 9,7; trouvé %, N 9,5) cristallisant de l'éthanol en aiguilles jaune pâle, F 154°, halochromie rouge carmin avec H_2SO_4.

3. Dérivés de l'aldéhyde isonicotinique (ou γ-pyridique). — Dans cette série, la cyclopentanone fournit la *di-(γ-pyridal)-2.5 cyclopentanone* ($C_{17}H_{14}ON_2$, calculé %, N 10,7; trouvé %, N 10,8) cristallisant de l'éthanol en fines paillettes nacrées, jaunâtres, F 238°, halochromie jaune avec H_2SO_4. Avec la cyclohexanone, on obtient la *di-(γ-pyridal)-2.6 cyclohexanone* ($C_{18}H_{16}ON_2$, calculé %, N 10,5; trouvé %, N 10,0) cristallisant de l'éthanol en fines aiguilles jaune pâle, F 150°, halochromie jaune avec H_2SO_4.

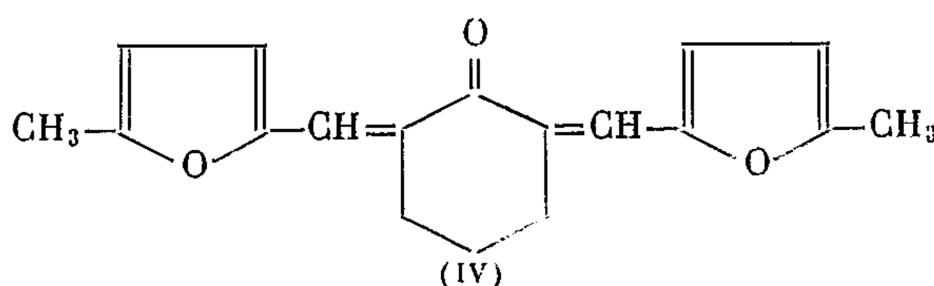
On constate, d'après les couleurs d'halochromie données par les précédentes cétones diéthyléniques, que les dérivés de l'aldéhyde nicotinique se rapprochent le plus de leurs analogues de la série aromatique. Ce fait est en harmonie avec des observations faites dans d'autres domaines tendant toutes à assigner un caractère aromatique plus accentué aux composés pyridiques β-substitués qu'à leurs isomères α- et γ-substitués.

En vue de comparer le comportement des aldéhydes pyridiques avec celui des aldéhydes dérivés du furan et du thiophène, nous avons condensé les aldéhydes méthyl-5 furoïque-2 et méthyl-5 thénoïque-2 avec la cyclopentanone et la cyclohexanone : l'expérience a montré qu'ici encore il se forme aisément des cétones diéthyléniques. Avec l'aldéhyde méthyl-5 furoïque-2 (obtenu par formylation du méthyl-2 furan avec la diméthylformiamide, en présence d'oxychlorure de phosphore), nous avons ainsi préparé : *a.* la *di-(méthyl-5 fural-2)-2.5 cyclopentanone* (III) ($C_{17}H_{16}O_3$, calculé %, C 76,2; H 6,02; trouvé %, C 76,1; H 5,9), aiguilles soyeuses, sensiblement incolores, F 133° (de l'éthanol), halochromie violacée avec H_2SO_4, et *b.* la *di-(méthyl-5 fural-2)-2.6 cyclohexanone* (IV) ($C_{18}H_{18}O_3$,

calculé %, C 76,7; H 6,43; trouvé %, C 76,8; H 6,2), aiguilles soyeuses presque incolores, F 120° (de l'éthanol).

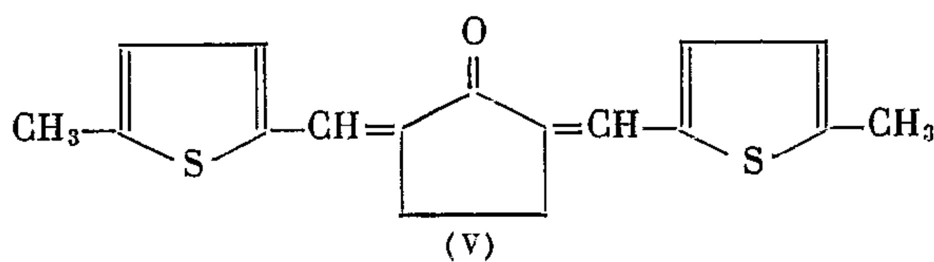


(III)

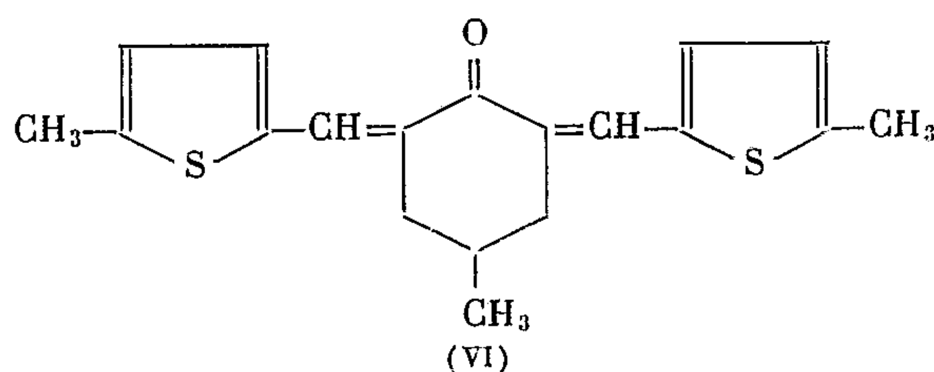


(IV)

Avec l'aldéhyde méthyl-5 thénoïque-2, nous avons obtenu de même la *di-(méthyl-5 thénal-2)-2.5 cyclopentanone* (V) ($C_{17}H_{16}OS_2$, calculé %, C 68,06; H 5,4; trouvé %, C 67,95; H 5,6) cristallisant de l'éthanol en fines aiguilles jaune pâle, F 206°, halochromie violacée avec H_2SO_4; la *di-(méthyl-5 thénal-2)-2.6 cyclohexanone* ($C_{18}H_{18}OS_2$, calculé %, C 68,8; H 5,8; trouvé %, C 68,5; H 5,5) cristallise de l'éthanol en fines aiguilles jaune pâle, F 168°;



(V)



(VI)

et la *di-(méthyl-5 thénal-2)-2.6 méthyl-4 cyclohexanone* (VI) ($C_{19}H_{20}OS_2$, calculé %, C 69,6; H 6,2; trouvé %, C 69,5; H 6,4) cristallise de l'éthanol en prismes jaune pâle, F 181°.

(1) D. Vorländer et K. Hobohm, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 29, 1896, p. 1837.
(2) E. Vincke et H. Never, *Arch. exp. Pathol. Pharmakol.*, 190, 1938, p. 733.

(*Institut du Radium*, 26, *rue d'Ulm*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques amino- et nitro-tétrahydro-*1.2.3.4 *carbazoles N-substitués.* Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les principales relations spectrales qualitatives entre les amino- et nitro-tétrahydrocarbazoles N-substitués sont, dans une certaine mesure, analogues à celles entre les dérivés correspondants de l'aniline. La nature de l'effet spectral de la 9-acétylation destétrahydrocarbazoles substitués dépend de la nature du substituant.

Poursuivant les recherches chimiques et spectrales sur les dérivés du carbazole ([1]) j'ai étudié l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des différents amino- et nitro- tétrahydro-1.2.3.4 carbazoles et de leurs dérivés N-substitués.

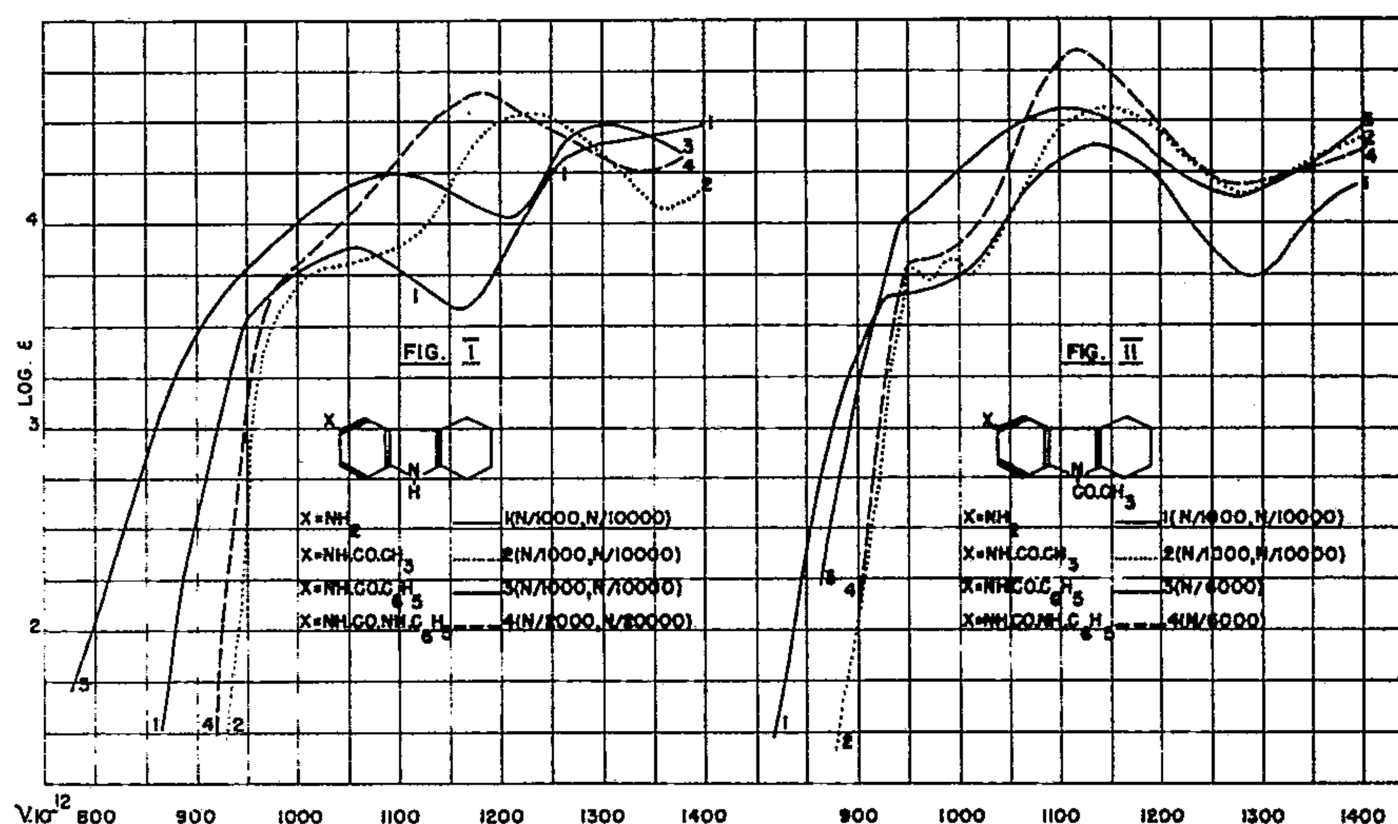
La présente Note contient quelques résultats concernant, en particulier, la synthèse et l'absorption dans l'alcool à 95 % de : *amino*-6 *tétrahydrocarbazole* [F 152 et 157° ([2]); aig. ([3]) dans l'éther] et ses dérivés : *acétylé* (F 208°; feuillets), *benzoylé* (F 207-208°; prismes) et *phénylcarbamylé* (F 227 et 242°; aig. très fines), *amino*-6 *acétyl*-9 *tétrahydro*-1.2.3.4 *carbazole* (F 138°; feuillets brillants) et ses dérivés : *acétylé* (F 203°; aig. fines), *benzoylé* (F 241°; aig. fines) et *phénylcarbamylé* (F 238 et 246°; aig. très fines), *amino*-8 *tétrahydro*-1.2.3.4 *carbazole* (F 165°; prismes ou aig. dans l'éther + éther de pétrole brunissant à l'air) et ses dérivés : *acétylé* (F 107°; aig. dans l'éther ou dans le $CH_3OH + H_2O$; le produit fondu après refroidissement se solidifie et fond vers 166°), *benzoylé* (F 215°; feuillets brillants) et *phénylcarbamylé* (F 223 et 226°; petits prismes), *nitro*-6 *tétrahydro*-1.2.3.4 *carbazole* (F 176°; feuillets brillant jaune citron), *nitro*-6 *acétyl*-9 *tétrahydro*-1.2.3.4 *carbazole* (F 244°; aig. jaune citron dans l'acide acétique) et *nitro*-8 *tétrahydro*-1.2.3.4 *carbazole* (F 151°; feuillets brillants jaune d'or).

Les nitro-6 et nitro-8 tétrahydrocarbazole ont été obtenus suivant la méthode classique de Fischer-Borsche à partir respectivement de para et ortho nitrophénylhydrazone de la cyclohexanone. Le nitro-6 acétyl-9 tétrahydrocarbazole a été préparé par chauffage prolongé à l'ébullition de l'anhydride acétique avec le nitro-6 tétrahydrocarbazole ([4]). Les amino-6, amino-6 acétyl-9 et amino-8 tétrahydrocarbazole ont été préparés par hydrogénation catalytique (nickel Raney) des composés nitrés correspondants. Les dérivés acylés de ces aminotétrahydrocarbazoles ont été synthétisés suivant les méthodes habituelles.

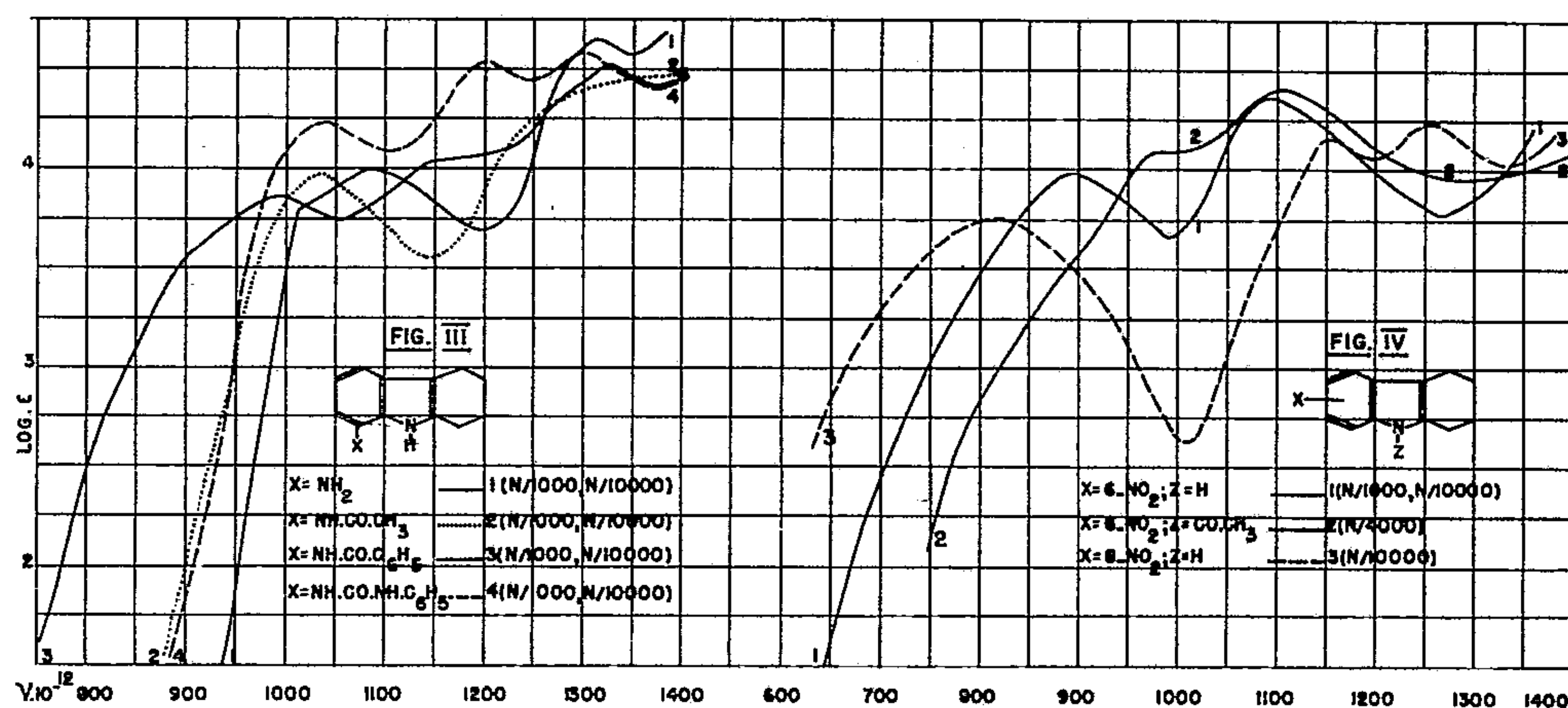
L'examen des courbes d'absorption de ces substances montre que :

1° Les principales relations spectrales qualitatives entre l'amino-6 tétrahydrocarbazole et ses dérivés N-acylés sont, dans une certaine mesure, analogues à celles constatées pour la *p*-phénylènediamine et ses dérivés acylés correspondants, les maximums plus intenses dans la région en

deçà de $1300.10^{12}\nu$ de ceux-ci étant plus près du visible que les maximums de ceux-là. L'amino-6 tétrahydrocarbazole et ses dérivés acylés présentent, dans la région étudiée, deux systèmes principaux de bandes A et B plus ou moins distincts (*fig.* 1).



2° La 9-acétylation de l'amino-6 tétrahydrocarbazole et de ses dérivés acylés produit, comme la N-acétylation de l'indole et du tétrahydrocarbazole, un effet bathochrome bien plus fort pour les bandes B que pour les bandes A (celles-ci étant plus ou moins masquées par celles-là) et, en général, une augmentation de l'intensité de la bande B (*fig.* 2).



3° Le passage de l'amino-6 tétrahydrocarbazole et de ses dérivés acylés à l'amino-8 tétrahydrocarbazole et ses dérivés acylés correspondants se traduit, comme le passage de la *p*-phénylènediamine et de ses dérivés mono-acylés aux composés isomères ortho correspondants, par un effet hypsochrome avec diminution, souvent, de l'intensité des bandes et, en plus, par le remplacement du système de bandes B par deux bandes B_1 et B_2 plus ou moins distinctes (*fig.* 3).

4° Les bandes « nitriques » A et « benzéniques » B du nitro-6 tétrahydrocarbazole sont entre les bandes correspondantes du composé isomère 8-nitré, en accord avec ce qu'on constate, très souvent, pour les composés benzéniques ortho et para nitrés (nitraniline, acide nitrobenzoïque, etc.). Le système de bandes B du nitro-8 tétrahydrocarbazole se compose, comme celui de l'amino-8 tétrahydrocarbazole et de ses dérivés acylés, des deux bandes B_1 et B_2. Il est à noter que l'indice spectral de conjugaison (NO_2/X) [où X = aminophényle, indolyle (ou tétrahydrocarbazolyle) et quinolyle] croît suivant l'ordre : quinolyle $<$ indolyle $<$ aminophényle (effet spectral « limite »). La 9-acétylation du nitro-6 tétrahydrocarbazole produit, contrairement à ce qui a été indiqué ci-dessus pour la 9-acétylation de l'amino-6 tétrahydrocarbazole et de ses dérivés et en accord avec ce qu'on constate pour la N-acétylation des nitranilines, un effet hypsochrome bien plus important pour la bande « nitrique » que pour la bande « benzénique » (*fig.* 4).

Bref, l'effet spectral de la N-acétylation du tétrahydrocarbazole (et très probablement de l'indole et des composés spectralement apparentés) dépend de la nature des substituants du noyau benzénique. Je poursuis des recherches en vue de vérifier si les substitutions modifiant (nitration, carboxylation, etc.) ou non (alcoylation, halogénation, hydroxylation, etc.) la physionomie spectrale de l'aniline modifient ou non la nature de l'effet de la N-acétylation du tétrahydrocarbazole.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4373.

(2) Le premier nombre après le F indique le F lent et le second, s'il existe, le F instantané sur le bloc Maquenne.

(3) Toutes les substances étudiées recristallisées dans l'alcool à 95 % sont incolores, sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N) est en parfait accord avec leur formule élémentaire.

(4) Le nitro-8 tétrahydrocarbazole ne réagit pas, dans les mêmes conditions, avec l'anhydride acétique (effet « stérique » du NO_2). La question de savoir si l'on peut attribuer, au moins partiellement, cet effet « stérique » à une liaison hydrogène entre l'oxygène du NO_2 et l'hydrogène du NH sera examinée dans un Mémoire ultérieur.

GÉOLOGIE. — *Découverte de copeaux de flysch charrié sur la partie nord-occidentale du massif du Marguareis (Alpes maritimes franco-italiennes).* Note (*) de M. **André Guillaume**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Ayant poursuivi en territoire italien les travaux commencés en territoire français par l'équipe dirigée par P. Fallot ([1]), ([2]), nous sommes en mesure d'apporter quelques données nouvelles sur la géologie de la partie nord-occidentale du massif du Marguareis.

Les rapports de ce massif avec ceux du Monte Vecchio et du Monte Besimauda sont définis dans une Note connexe. La présente Note a trait plus particulièrement à un secteur allongé du Nord au Sud dont le Monte Jurin forme sensiblement la partie centrale.

Dans la région étudiée, trois copeaux de flysch reposent sur les terrains à faciès briançonnais. Le premier est le plus important; il se trouve dans le secteur du Gias Vaccarile supérieur; le second affleure près du Monte Jurin et le troisième forme la partie supérieure du Bric Bassa del Carbone.

Description des affleurements. — Près du Gias Vaccarile, la série chevauchante est un flysch dont les schistes sont en général noirs, mais souvent rouge lie de vin et verts; ce flysch renferme aussi de nombreux niveaux brun noirâtre riches en manganèse; jusqu'à maintenant nous n'avons pu trouver que quelques fantômes douteux de Globigérines dans les calcaires recristallisés associés aux grès et aux schistes de cette série. Mais le faciès de celle-ci est en tous points comparable à celui de la formation que nous avons décrite récemment ([3]) au Sud-Ouest du Monte Vecchio et dans laquelle nous avons trouvé cette année une microfaune sénonienne.

Le flysch repose, ici, indistinctement sur le Crétacé supérieur, le Jurassique et le Trias de la série du Marguareis dont il emballe quelques blocs.

Le petit sommet coté 2064, au Nord de la Cima Baban, montre une formation gréseuse et conglomératique bariolée, non datée, dont les rapports avec le flysch sous-jacent ne peuvent être définis à cet endroit.

A l'Est du Monte Jurin, le deuxième affleurement est formé par un flysch foncé à niveaux brunâtres dans lequel nous n'avons pas trouvé de couches rouges et vertes. Le faciès de la série est cependant le même que celui offert par la série du Vaccarile dans les endroits où les schistes rouges et verts manquent.

Ce copeau repose à la fois sur le Trias et le Jurassique supérieur du massif du Marguareis. Comme le premier lambeau cité, il se trouve donc en indépendance tectonique complète sur son substratum briançonnais.

Le flysch du Bric Bassa del Carbone présente le même faciès que celui du deuxième lambeau. Il repose principalement sur le Crétacé supérieur du Marguareis et bute par faille contre les formations triasico-jurassiques de ce massif.

Comparaisons. — Le faciès particulier de la série chevauchante nous permet, dans l'état actuel de nos connaissances, de rapprocher celle-ci de la série qui forme le complexe de base de la nappe du flysch à Helminthoïdes définie par M. Lanteaume ([4]). Ces klippes de flysch exotique forment sur le Briançonnais le jalon entre cette nappe et la série du Genovesato ([5]), ([6]).

La présence de ces lambeaux dans la partie nord-occidentale du Marguareis pose, d'autre part, le problème de l'appartenance à l'unité du Marguareis ou à l'unité du flysch à Helminthoïdes des affleurements de flysch signalés en territoire français par P. Fallot et M. Lanteaume ([2]).

Il faut noter aussi que les copeaux décrits ici forment les équivalents longitudinaux des klippes de flysch reposant sur le Briançonnais dans les régions plus septentrionales [régions du Saint Ours ([7]) et de Fürfande ([8])].

Enfin, on pourrait rapprocher l'ensemble, conglomérat et flysch, du sommet 2064 de celui décrit récemment par M. Lemoine ([9]) dans la région de Briançon. Cet auteur signale, en effet, des flyschs exotiques en relation avec les conglomérats de la quatrième écaille de P. Termier.

Conclusion. — La découverte de copeaux de flysch charrié sur la partie interne du massif briançonnais du Marguareis apporte à l'hypothèse de l'origine « ultra » de la nappe du flysch à Helminthoïdes un argument d'ordre tectonique de valeur.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

([1]) A. Faure-Muret et P. Fallot, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, C. R. Coll. Camp., 52, n° 241, 194, 1953, p. 283.

([2]) P. Fallot et M. Lanteaume, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, C. R. Coll. Camp., 53, n° 246, B, 1954, p. 45.

([3]) A. Guillaume, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 561.

([4]) M. Lanteaume, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 8, 1958, p. 651.

([5]) M. Lanteaume, P. Fallot et S. Conti, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1533.

([6]) G. Fierro, S. Conti et M. Lanteaume, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3497.

([7]) M. Gidon, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n°s 3-4, 1955, p. 35.

([8]) J. Debelmas et M. Lemoine, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n°s 5-6, 1955, p. 86.

([9]) M. Lemoine, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3684.

(*Laboratoire de géographie physique et géologie dynamique de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Mise au point sur la stratigraphie du Flysch à Helminthoïdes des Alpes maritimes franco-italiennes. Considérations sur les Flyschs à Helminthoïdes alpins.* Note (*) de MM. **Marcel Lanteaume** et **Daniel Haccard**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'attribution d'un âge crétacé moyen-supérieur à la série du Flysch à Helminthoïdes des Alpes maritimes fut faite par l'un de nous en 1956 ([1]) d'après la découverte de microfaunes. Ces faits, complétés par des données micropaléontologiques plus nombreuses, permirent de définir en 1957 ([2]), en une première approximation, l'âge des différents termes de la succession lithologique de cette série. Le complexe de base fut attribué au Cénomanien-Turonien, ainsi que les séries gréseuses les surmontant dans le domaine occidental et oriental. La série à dominante calcaire fut datée, de par ses faunes, du Campanien-Maestrichtien, sauf pour la partie inférieure de celle du domaine occidental (région de San Remo) pour laquelle on admit un âge cénomanien-turonien. La série à dominante marneuse malgré toutes les recherches se montra stérile.

L'étude systématique menée depuis lors, vient d'apporter des données nouvelles fort importantes :

1° Le Flysch finement lité à dominante calcaire qui s'intercale entre la base des grès et le Flysch chargé en manganèse, lié aux couches rouges et vertes, renferme une microfaune à *Globotruncana linnei* (déterm. J. Sigal). Ces niveaux sont au moins du Turonien.

2° L'étude de la série gréseuse de la région de San Remo a permis de découvrir vers la partie moyenne de celle-ci et dans un lithofaciès de calcaire légèrement détritique *Lepidorbitoides* sp. et *Siderolites* sp. (déterm. M. Neumann). Ces formes datent le Maestrichtien.

3° La série à dominante marneuse a fourni vers sa base une microfaune homogène à *Globotruncana stuarti*, *G. arca*, *G. contusa*, *G. contusa* var. globuleuse, *G. caliciformis*, *G.* groupe de *contusa-caliciformis*, *G.* groupe de *stuarti-stuartiformis*, associées à des Globigérines, des Rugoglobigérines, des Gumbélines et des *Pseudotextularia* (déterm. J. Sigal). Cette association date le Maestrichtien moyen et supérieur, vraisemblablement le Maestrichtien supérieur.

Il apparaît que dans l'état actuel de nos connaissances, on doive fixer les attributions d'âge suivantes :

— Série du complexe de base.

a. Flysch finement lité à niveaux fortement chargés en manganèse, admettant vers le haut les schistes rouges et verts ; Cénomanien-Turonien;

b. Flysch finement lité à dominante calcaire : Turonien-Sénonien inférieur.

— Série à dominante gréseuse : Campanien-Maestrichtien.

— Série à dominante calcaire : Maestrichtien.

— Série à dominante marneuse. Sa base est encore maestrichtienne. Cette série n'a fourni jusqu'à présent que des formes indubitablement crétacées jusque dans ses niveaux paraissant les plus élevés. La possibilité de la présence du Paléocène dans les niveaux terminaux ne peut être exclue.

Ces résultats, valables pour la nappe du Flysch à Helminthoïdes des Alpes maritimes franco-italiennes, doivent être étendus aux formations de Flysch à Helminthoïdes de l'Ubaye-Embrunais. L'individualité tectonique de la formation du Flysch à Helminthoïdes, définie dans lex Alpes maritimes en 1956 [3], fut reconnue par M. Latreille en 1957 [4] dans l'Embrunais. Le Flysch à Helminthoïdes de ce domaine (Flysch gréseux et grès de l'Embrunais des auteurs) ainsi débarrassé du Flysch noir briançonnais, est en tout point l'homologue de celui des Alpes maritimes. On doit à M. Latreille [4] la découverte de microfaunes crétacées dans cette formation et, ultérieurement, à D. Kherchove [5], celle d'un Inocerame. Ces données importantes, mais fragmentaires, n'ont pas permis de dégager dans ce domaine des faits stratigraphiques précis. Il apparaît cependant, à la lueur de l'identité flagrante entre les successions lithologiques des deux régions, que les données établies dans les Alpes maritimes peuvent être appliquées à l'Ubaye-Embrunais.

La nappe du Flysch à Helminthoïdes des Alpes maritimes et celle de l'Ubaye-Embrunais appartiennent donc à une grande nappe du Flysch à Helminthoïdes *s. l.* qui constitue un élément structural alpin de grande importance (cette nappe n'est vraisemblablement pas continue). L'affleurement de Flysch à Helminthoïdes du Galibier qui avait été considéré comme en place sur son substratum briançonnais, représente un témoin de l'extension de cette nappe au Nord de l'Ubaye-Embrunais. C'est aussi un jalon entre le Flysch à Helminthoïdes de ce domaine et les Flysch à Helminthoïdes des Préalpes du Chablais et romandes dont l'appartenance à cette même nappe se pose.

— Le Flysch à Helminthoïdes du Chablais ou son équivalent, le Plattenflysch des préalpes romandes est daté du Maestrichtien. Il serait pour certains [6] la suite stratigraphique du Flysch de la Simme d'âge Cénomanien-Sénonien inférieur dont il aurait été séparé tectoniquement. Si le Plattenflysch peut être parallélisé au point de vue faciès général à l'ensemble série à dominante gréseuse-série à dominante marneuse de même âge, le substratum qu'on lui octroie est très différent du complexe de base;

— Le Flysch à Helminthoïdes apparaissant dans la nappe du Niesen est aussi maestrichtien, mais l'âge du substratum qu'on lui attribue est controversé [7].

La coordination entre nos résultats et les données apportées dans le Chablais et en Suisse romande ne peut être réalisée directement. L'extension de la nappe du Flysch à Helminthoïdes *s. l.* à ce domaine ne peut constituer qu'une hypothèse de travail. Les variations de faciès mises en évidence au sein de la série du Flysch à Helminthoïdes des Alpes maritimes laisse supposer qu'entre cette région et la Suisse cette série a pu subir des variations de faciès considérables qui expliqueraient le manque d'homogénéité dans nos données. Il apparaît cependant que le problème des Flyschs à Helminthoïdes doit être traité dans l'ensemble de la chaîne alpine. C'est dans cet esprit que devra être envisagée l'origine de ces formations évoquée précédemment pour la seule nappe des Alpes maritimes [8].

(*) Séance du 28 novembre 1960.

[1] M. LANTEAUME, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1956, p. 199-202.

[2] M. LANTEAUME, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1957, p. 115-123.

[3] M. LANTEAUME, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1806.

[4] M. LATREILLE, *Thèse*, Grenoble, 1957.

[5] L. MORET, addendum *in* M. GIGNOUX, *Géologie stratigraphique*, 5e éd.

[6] J. KLAUS, *Thèse*, Fribourg, 1953; E. TWERENBOLD, *Thèse*, Fribourg, 1955.

[7] R. B. MC CONNEL, *Mat. Carte Géol. Suisse*, 1951, 95e livr.

[8] M. LANTEAUME, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1958, p. 651-674.

(*Laboratoire géologie générale, École des Mines.*)

GÉOLOGIE. — *Vues tectoniques sur la région d'Alger.*
Note (*) de M. **Georges Dubourdieu**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Des observations dans l'Est algérien m'ont amené, peu à peu, à concevoir une déformation globale de l'Afrique du Nord au cours du Plio-quaternaire [1]. Cette tectonique récente ne met en œuvre que des décrochements peu spectaculaires mais, par effet cumulatif, elle prend une importance considérable. Je vais examiner ici l'accident transversal de la région d'Alger : ses conséquences locales d'abord, puis diverses conclusions d'une portée plus générale.

La dislocation envisagée passe par Teniet el Haad, à 135 km au Sud-Ouest d'Alger. Or elle se traduit là par une anomalie remarquable. Je le montre en m'appuyant sur les travaux de M. Mattauer [2]. Les environs de Teniet correspondent à un bombement autochtone (Crétacé inférieur), cerné au Sud et à l'Ouest par des unités charriées durant le Miocène. Mais, à partir de Teniet au Sud-Ouest et sur plus de 20 km au Nord-Est de la ville, s'étend une zone étroite et très confuse, de 1 à 7 km de large. C'est une sorte de berceau enfoncé dans l'autochtone et comprenant, dans un grand désordre, tous les constituants géologiques des pays sud-telliens : dépôts autochtones ou parautochtones, nappes d'origine tellienne (au sens large), unités « ultra » sédimentées au Nord du domaine primitif de la « Chaîne calcaire » (flysch crétacé, Numidien), enfin du Miocène supérieur continental postérieur aux divers charriages. Ce berceau hétérogène de Teniet, Dutertre, etc. est séparé de son soubassement par une surface de contact anormal continue, surface recoupant toutes les discontinuités tectoniques internes du berceau, jalonnée par un liséré de Trias gypseux, interceptant au Sud de Marbot le Miocène postérieur aux nappes. Incontestablement, le berceau représente un accident identique, aux dimensions près, à celui que j'ai décrit au djebel Mesloula, au Sud de Bône. Il a été charrié sur plus de 20 km en direction du Sud-Ouest mais en entraînant ici ce qui était déjà de l'allochtone. Le charriage récent de Teniet est un charriage de charriages.

Contrairement à mes indications antérieures [1], l'accident de Teniet est dirigé vers Blida, et non pas vers Tipaza. D'autre part — et par analogie avec le Mesloula — il doit se superposer à un décrochement profond d'une amplitude analogue à celle du charriage. Or un tel mouvement paraît inscrit dans la géologie des environs d'Alger. Les plis atlasiques s'infléchissent au Sud-Ouest à proximité de Blida. L'axe de la Mitidja, à peu près rectiligne de Marengo à Boufarik, est déformé en baïonnette plus à l'Est. Le fait est apparent sur la carte au 200 000 e de L. Glangeaud et, plus encore, si l'on considère la répartition des anomalies gravimétriques minimales, anomalies trahissant les zones d'enfoncement maximal au

Plio-quaternaire ([3]). Dans les deux cas — Atlas et Mitidja — les déplacements d'axes structuraux impliquent, semble-t-il, un entraînement d'une quinzaine de kilomètres en direction du Sud-Ouest.

J'ai évoqué ailleurs les relations probables entre les décrochements transversaux de la Berbérie et les séismes actuels. Or, comme l'indique J.-P. Rothé ([4]), la zone de Blida est particulièrement sujette aux tremblements de terre et Alger elle-même fut très endommagée en 1716.

Le décrochement profond et vivant de Blida doit décaler toutes les entités géologiques. Examinons la Chaîne calcaire. L'unité forme le Djurdjura et le Bou Zegza puis, après une interruption, se retrouve dans les lambeaux jurassiques du Marmoucha, près de Blida. Ne serait-ce pas un témoin de cette Chaîne calcaire qui constituerait, au-delà du décrochement, le Zaccar de Miliana ? L'hypothèse simplifierait la paléogéographie du Secondaire et, d'autre part, les sédiments primaires, triasiques et jurassiques du Zaccar ressemblent à ceux du Djurdjura. Mais il faudrait que le massif de Miliana soit une klippe et non pas un bombement autochtone. Or, d'après L. Gentil, le Jurassique du Zaccar — lorsqu'il n'est pas recoupé par des failles verticales — est souvent déversé à sa périphérie sur des sédiments plus récents. Et L. Glangeaud mentionne une écaille jurassique surmontant de l'Albien. Les monts du Chéliff sont peut-être, de Miliana à Lamartine, des témoins de la Chaîne calcaire.

L'hypothèse en appelle une autre, à l'Est d'Alger. L'écaillage intense du Djurdjura le différencie des structures assez simples du Chéliff. Le Djurdjura a été comprimé et refoulé vers le Sud sous la poussée d'une masse rigide. Il faudrait voir ainsi, dans le cristallin de Grande Kabylie, une unité tectonique particulière, postérieure au charriage de la Chaîne calcaire. Mais il y aurait alors, entre les deux domaines, une discontinuité majeure. Prenons les travaux d'E. Ficheur, J. Flandrin, J. Thiébaut. Au Nord et à l'Est du col de Chellata, les formations métamorphiques kabyles s'appuient anormalement contre tous les éléments primaires ou secondaires du Djurdjura. A 6 ou 7 km au Nord-Est ou au Nord du Lalla Khedidja (Tagengourt, Azerou Nsouf...), les gneiss œillés kabyles sont séparés mécaniquement des sédiments de la Chaîne calcaire. Dans la région de Dra-el-Mizan, le cristallophyllien paraît chevaucher le Tertiaire superposé au Djudjura et les contours de Ficheur impliquent même une demi-fenêtre de « Numidien », à 1 km au Nord de Boghni. Je crois, en définitive, à un front kabyle, d'origine tectonique, aboutissant vers l'Ouest à la bordure sud du Bou Arous, au Nord de Ménerville.

A son tour, cette notion d'un front kabyle, distinct du front de la Chaîne calcaire, permet de concilier certaines données jusqu'à présent contradictoires. Car, si les sédiments du Djurdjura ont pris naissance au Nord du littoral actuel — il y a des faciès « sud-telliens » à Dellys —, le cristallin kabyle, lui, s'enfonce en profondeur avant d'atteindre la mer. La dissociation tectonique des deux domaines élimine l'obstacle. La Grande

Kabylie s'est déplacée tangentiellement après le charriage de la Chaîne calcaire mais, si elle est chevauchante au Sud, elle n'a subi qu'un mouvement d'une amplitude relativement faible (une vingtaine de kilomètres sans doute).

La paléogéographie s'éclaire elle aussi. On sait, grâce à M. Durand Delga, que la ride de la Chaîne calcaire se trouvait nécessairement au Sud d'un bassin géosynclinal, bassin où s'accumulèrent le flysch compréhensif du Crétacé, l'Éocène et l'Oligocène « ultra », la série numidienne. Au Sud de la Chaîne calcaire, les anciennes zones géographiques me semblent se répartir tout naturellement. D'abord un bassin correspondant en partie aux nappes sud-telliennes (flysch albo-aptien de L. Glangeaud, flysch sénonien à microbrèches...). Puis, vers l'emplacement de la côte actuelle, le bombement du Primaire kabyle, revêtu localement d'Oligocène transgressif (Aïssa Mimoun). Enfin, le grand bassin de l'autochtone berbère et des unités sud-telliennes inférieures.

Et ceci m'amène aux stades de l'évolution tectonique depuis le Néogène. Tous les travaux sur l'Afrique du Nord me semblent établir l'âge miocène des diverses nappes : unités sud-telliennes, Chaîne calcaire, unités « ultra ». L'ordre d'empilement des complexes charriés respecte l'ancienne répartition des zones géographiques. Vers la fin du Miocène, le bourrelet kabyle est poussé vers le Sud, il détermine à son front des écaillages et des encapuchonnements. Au Plio-quaternaire, la tectonique des décrochements cumulatifs transverses se superpose à de nombreux mouvements verticaux.

Les vues précédentes concernent la région d'Alger. Mais, si elles s'accordent avec les découvertes de L. Glangeaud, elles me paraissent s'harmoniser aussi avec les observations plus récentes de M. Durand Delga et M. Mattauer dans le Rif marocain. Et, d'autre part, elles s'adapteraient au Constantinois : la Chaîne calcaire est séparée du domaine kabyle, du Sidi Driss à Gastu; le Safia serait une fenêtre entre la Chaîne calcaire au Sud et le cristallin parautochtone de l'Edough à l'Est; le Filfila enfin apparaîtrait sous le chevauchement kabyle.

Pour conclure, je souligne trois points. L'analogie structurale des massifs kabyles et des massifs cristallins de l'Aar dans les Alpes suisses (Mettenberg, Jungfrau) : leur chevauchement est postérieur à l'arrivée des nappes ultrahelvétiques ([5]). L'insertion facile de la paléogéographie algérienne dans le schéma très clair de J. Aubouin sur les géosynclinaux. L'intérêt pratique des décrochements transversaux pour l'étude des séismes.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

([1]) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2799 et 250, 1960, p. 884.

([2]) M. Mattauer, *Carte de Teniet* et *Publ. S. C. G. Algérie*, n° 17, 1958.

([3]) J. Lagrula, *Bull. Serv. carte géol. Algérie*, 4e série, n° 2, 1951.

([4]) J.-P. Rothé, *Bull. Serv. carte géol. Algérie*, 4e série, n° 3, 1950.

([5]) Une telle analogie a été pressentie par P. Fallot pour le Rif.

(*Laboratoire de Géologie, Collège de France.*)

GÉOLOGIE. — *Découverte du Bajocien dans le Boulonnais.* Note (*) de M. ANTOINE BONTE, transmise par M. Pierre Pruvost.

Un sondage récent a traversé à Boulogne-sur-Mer, sous le Bathonien, des formations marines assimilables au Bajocien des Ardennes.

Dans une Note précédente (1), nous avons posé deux jalons nouveaux marquant approximativement la limite d'extension du Bajocien sur la bordure nord du bassin de Paris.

Récemment un forage profond exécuté pour le compte des Aciéries de Paris et d'Outreau, dans leur nouvelle usine du quai minéralier du port de Boulogne-sur-Mer, a apporté des documents importants sur les couches de base du Jurassique dans cette zone extrême du bassin. Après avoir traversé toutes les formations connues à l'affleurement, à la recherche de l'eau du Bathonien, la sonde a rencontré au-dessous des calcaires classiques de la région de Marquise des formations marines inconnues jusqu'ici.

L'étude détaillée des documents apportés par ce forage fera l'objet de travaux ultérieurs dans le cadre de l'analyse des microfaciès du Jurassique boulonnais. Il ne sera question ici que de la partie inférieure du forage qui a été carottée au carottier double diamant, dans d'excellentes conditions, à partir de la tête du Bathonien située à 228,50.

La coupe du Dogger peut se schématiser comme suit :

228,50 à 234,00 : calcaires marneux gris et à débris organiques, séparés par des lits marneux noirs assez épais;

234,00 à 236,00 : calcaire grumeleux pseudoolithique et à débris organiques dans une pâte marneuse, coupé de lits marneux;

236,00 à 250,45 : calcaire pseudoolithique du type Oolithe de Marquise, avec des alternances claires et foncées; au sommet de cette division le calcaire présente sur 2 m de hauteur des perforations remplies de la roche susjacente;

250,45 à 258,55 : calcaire microdétritique en alternances plus ou moins marneuses;

258,55 à 259,60 : marne compacte gris foncé à *Ostrea sowerbyi* et calcaire marneux bariolé gris foncé-gris clair avec, à la base, deux lits de lumachelle marneuse à *Ostrea sowerbyi*;

259,60 à 265,45 : bioherm à Polypiers dans des calcaires variés : calcaire blanc ou jaunâtre, calcaire oolithique plus ou moins noduleux, puis calcaire noduleux parcouru de lits onduleux de marne noire;

265,45 à 281,20 : calcaires oolithiques et gréseux de types variés, à stratification entrecroisée, coupés de lits marneux, devenant plus gréseux à la base; une intercalation marneuse à Entroques à 270;

281,20 à 289,50 : calcaire franchement gréseux et grès marneux gris foncé;

289,50 à 294,95 : sable argileux (non carotté) et grès ligniteux et pyriteux;

294,95 à 296,70 : marnes et marno-calcaires conglomératiques gris foncé à Bélemnites, très mal carottés;

296,70 à 298 (fin) : argile pyriteuse claire à grain très fin et à menus débris végétaux, coupée de filets gréseux blancs psammitiques.

Dans cette série on peut reconnaître jusqu'à 259,60 (épaisseur 31,10) un ensemble dont les faciès sont intermédiaires entre ceux des affleurements de la région de Marquise d'une part, et ceux des forages de la région de Doullens et des affleurements de la région d'Hirson-Mézières, d'autre part.

Au-delà et jusqu'à 289,50 (épaisseur 29,90) il s'agit de formations totalement inconnues dans la région, mais qui avaient fait une timide apparition au sondage de Vermandovillers entre le Bathonien et le socle ([1]). La comparaison avec les faciès du Dogger des Ardennes ([2]) permet d'y reconnaître, sous les Marnes à *O. sowerbyi* (homologues des Marnes à *O. acuminata*), les calcaires à Polypiers, puis un ensemble oolithique, pseudoolithique et détritique qui rappelle la base du Dogger dans les régions plus orientales.

Enfin de 289,50 à 298, les sables, grès et marnes représentent le Lias dont la présence avait déjà été signalée par M. P. Pruvost ([3]).

Dans ces conditions, on peut dès à présent établir, au moins de façon provisoire, les divisions suivantes, au sein des premières couches marines et par comparaison avec les faciès connus qui sont rappelés entre parenthèses :

228,50 à 234,00 : Bathonien supérieur (Cornbrash de Marquise-Le Wast);
234,00 à 236,00 : Zone de passage (sondages de la région de Doullens);
236,00 à 250,45 : Bathonien moyen (calcaire de Marquise);
250,45 à 258,55 : Bathonien inférieur (sondages de la région de Doullens);
258,55 à 259,60 : Bajocien supérieur à *O. sowerbyi* (région de Marquise-région de Mézières);
259,60 à 294,95 : Bajocien moyen et inférieur au sommet duquel on reconnaît le Bioherm à Polypiers de 259,60 à 265,95 (région de Mézières);
294,95 à 296,70 : Lias marin (région de Mézières);
296,70 à 298,00 (+) Infralias (région de Marquise).

Une fois de plus le golfe du Boulonnais apparaît comme quelque chose d'assez extraordinaire du point de vue paléogéographique. Sur une superficie aussi réduite le Lias, de faible extension, y atteint localement des épaisseurs importantes ([3]); le Bajocien, dont on ignorait jusqu'ici l'existence, atteint à Boulogne la même épaisseur de 30 m que le Bathonien, alors que celui-ci n'a à Marquise qu'une vingtaine de mètres.

Ces changements rapides d'épaisseur, joints aux variations de faciès qui rappellent, tantôt les influences orientales, tantôt les influences occidentales, accusent davantage la perturbation signalée depuis longtemps par M. P. Pruvost ([4]) dans l'évolution géographique du bassin de Paris qui, après avoir subi depuis le Permien les influences orientales, s'abaisse progressivement vers l'Ouest pour s'ouvrir définitivement au Bathonien vers le domaine atlantique.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

([1]) A. Bouroz et A. Bonte, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2556.

([2]) A. Bonte, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 42, n° 205, 1941, p. 115, 142 et tableau C, p. 148.

([3]) P. Pruvost, *Ann. Soc. géol. Nord.*, 47, 1922, p. 32 et A. Bonte, *ibid.*, 61, 1936, p. 122.

([4]) E. Leroux et P. Pruvost, *Ann. Soc. géol. Nord.*, 60, 1935, p. 70; A. Bonte, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 42, n° 205, 1941, p. 270.

(Laboratoire de géologie appliquée, Faculté des Sciences de Lille).

GÉOLOGIE. — *Eléments nouveaux pour la datation du niveau tyrrhénien de* 20 m *de la région de Nice-Monaco.* Note (*) de MM. **Jean-J. Blanc**, **Henry de Lumley** et **Étienne Octobon**, présentée par M. Jean Piveteau.

Des recherches récentes dans la grotte du Lazaret à Nice, montrent que le niveau tyrrhénien de 20 m de la région de Nice-Monaco est antérieur à l'Acheuléen moyen.

Les feuilles dans la grotte du Lazaret ont permis de découvrir une industrie paléolithique dans des sédiments cryoclastiques rissiens manifestement en place : couches litées de très faible épaisseur, croûtes bréchoïdes concrétionnées, planchers stalagmitiques, niveaux altérés, corrosion homogène dans une même couche, ossements fragiles (omoplates, bréchets) conservés parfois en connexion. Cette industrie est un Acheuléen moyen où dominent les bifaces, souvent lancéolés, taillés, soit au bois, soit à la pierre. Signalons la présence de nombreux *chopping-tools* (tranchoirs bifaces) la plupart du temps sur galets plats, de quelques racloirs typiques et l'absence du débitage levallois. La faune comprend le Cerf, le Bouquetin, le Bœuf primitif, le Cheval, le Daim, le Loup, le Renard, la Panthère, le Lynx, l'Ours brun, le Sanglier, le Lapin, des petits rongeurs, le grand Corbeau, la petite Outarde, la Canepetière et la Perdrix Gambra ([1]). Notons la découverte de deux dents humaines (canine inférieure droite d'adulte et incisive centrale supérieure gauche de lait).

Nos recherches récentes nous ont permis de retrouver et d'explorer le puits signalé par E. Rivière en 1881, devant la grotte Lympia (Locus VIII du Lazaret). Nous avons pu constater que l'ensemble des niveaux acheuléens repose sur une couche de galets de près de 2 m d'épaisseur. La surface de ces derniers se trouve à une altitude de 20,40 m au-dessus de la mer.

Le problème initial fut alors de savoir s'il s'agissait du témoin d'un niveau marin quaternaire ou du remplissage de cavités karstiques par des galets d'origine fluviatile (delta du Var, par exemple). La présence de trous de lithodomes, de fossiles marins et la rareté des galets en roche étrangère aux parois de la grotte (calcaire dolomitique jurassique) montrent qu'il s'agit d'un niveau déposé par la mer.

Cette certitude étant acquise, il fallait déterminer à quelle altitude se trouvait la surface de la mer lors de la mise en place des galets. La relative abondance de mollusques de faible profondeur (*Bittium reticulatum*, *Rissoa similis*), la présence de *Melaraphe neritoïdes* qui vit dans la zone des embruns et de quelques gastéropodes terrestres (*Hyalinia* sp.), prouvent que ce dépôt est littoral. Les trous de lithodomes sont dus à *Lithophaga lithophaga* qui se fixe dans les fonds peu profonds et plutôt obscurs (grottes littorales).

La sédimentologie vient confirmer ces observations. L'étude granulométrique des sédiments met en évidence un matériel peu évolué, caractéristique des dépôts littoraux ou peu profonds, en mer agitée (courbe granulométrique de type parabolique). Les galets (indice d'aplatissement : 2,02; indice de dissymétrie : 0,64) correspondent à un dépôt dans une zone très agitée (marmites de géants, grottes littorales). Enfin la présence de nombreux éléments anguleux (10 %) arrachés aux parois de la grotte et la présence de gros gastéropodes et de pélécypodes concassés et faiblement roulés (broyés par de gros éléments rocheux) confirment ces observations.

Le niveau de galets situé à la base du remplissage de la grotte du Lazaret se serait donc déposé dans une mer peu profonde, sous 1 ou 2 m d'eau au plus. Le niveau marin correspondant se situerait donc entre 21 et 23 m d'altitude absolue (2).

Les remarquables travaux de MM. E. Bonifay, P. Mars et G. Iaworsky ont récemment démontré qu'il existait, dans la région de Nice à Monaco, les témoins de trois niveaux marins aux altitudes de 80-100 m, 20-23 m et 10-15 m, correspondant respectivement au Paléotyrrhénien, à l'Eutyrrhénien (Tyrrhénien d'Issel ou Tyrrhénien typique) et au Néotyrrhénien. Par son altitude, le niveau de graviers du Lazaret correspond manifestement au Tyrrhénien typique; or, il était en général admis que l'Eutyrrhénien, datait dans notre région, du Riss-Wurm (3).

La stratigraphie du Lazaret démontre que ce niveau est en fait antérieur à l'Acheuléen moyen manifestement rissien. Le niveau tyrrhénien typique, dans la région de Nice, doit donc être vieilli et rapporté, soit au Mindel-Riss, soit à un interstade ancien du Riss, à moins qu'il existe deux niveaux de 20 m : l'un anté-rissien, l'autre Riss-Wurm.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) La présence d'un éléphant a été signalée par E. Rivière, qui n'a pu le déterminer. Des fragments de diaphyse, recueillis dans le Locus VIII, paraissant se rapporter à un individu de très grande taille, sont à l'étude.

(2) Cette différence d'altitude entre la plage actuelle et la plage tyrrhénienne, peut résulter, en partie et peut-être même en totalité, de mouvements tectoniques, car nous sommes, à Nice, à l'extrémité sud de la chaîne alpine.

(3) La variété des espèces découvertes dans ce niveau est, jusqu'à présent, assez restreinte. Nous n'avons pas encore rencontré les espèces caractéristiques de la faune chaude sénégalienne. Citons *Melaraphe neritoïdes* Linn. 1767; *Bittium reticulatum* da Costa 1799; *Rissoa similis* Scacchi 1836; *Spondylus gæderopus* Linn. 1767; *Nassa ferussacei* et parmi les foraminifères : *Cibicides lobatulus* Walker et Jacob; *Elphidium crispum* L.; *E.* cf. *advenum* Cushm.; *Bolivina dilatata* Reuss.; *Bulimina* sp.; *Gypsina vesicularis* P. et J.; *Discorbis globularis* d'Orb.; *D.* sp.; *Globigerina inflata* d'Orb.; *G.* sp. *Orbulina universa* d'Orb.; *Quinqueloculina* sp.; *Triloculina* cf. *trigonula* Lamarck; *Streblus beccarii* L.; *Textularia sagittula* Defr. Nous avons remarqué sur les galets des trous de *Lithophaga lithophaga* L.; des traces d'algues calcaires et des trous de Cliones.

M. J. Picard a bien voulu déterminer les Mollusques et Mme J.-J. Blanc s'est chargée des Foraminifères.

(*Laboratoire de Paléontologie, Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge des formations carbonifères de Fresneda (Sierra de la Demanda. Province de Burgos, Espagne).* Note (*) de M. **Michel Colchen**, transmise par M. Gaston Delépine.

La carte géologique au 1/400 000e de la région de Burgos (1956) indique la présence, au Nord de la Demanda, de quelques affleurements carbonifères rapportés au Stéphanien. Les formations conglomératiques schisto-gréseuses et calcaires situées au Sud de Fresneda de la Sierra ont été d'abord considérées comme miocènes par W. Schriel ([1]), puis attribuées au Carbonifère par R. Aitken ([2]). Cet auteur les rattache avec réserves au Namurien inférieur, se basant sur la présence de *Meekella*, brachiopode du groupe des Strophoménidés. Or, nous venons de récolter une flore et une faune qui permettent de fixer désormais l'âge de ces formations.

Celles-ci s'observent bien au Sud de Fresneda, dans la vallée du Rio Tiron. Fortement redressées (pendages de l'ordre de 70 à 80° Sud), elles reposent en discordance angulaire sur des grès et schistes cambriens (pendage Nord 40°) et sont suivies par les conglomérats de base du Trias.

Partant du contact avec le Cambrien, au Sud, et remontant vers le Nord, la coupe est la suivante :

A. *Formation conglomératique*, discordante sur le Cambrien, constituée de galets essentiellement gréseux, rubéfiés, dont le diamètre, qui peut atteindre 1 m près du contact Cambrien, diminue en montant dans la série (puissance : 100 m).

B. *Grès et schistes gréseux micacés* (30 à 40 m) en bancs alternants, débutant par un niveau de grès micacés en plaquettes, livrant à la partie supérieure une *flore* assez riche. M. P. Corsin, qui a examiné nos échantillons, y a reconnu : *Pecopteris* cf. *volkmanni* Sauveur, *Pecopteris lobulata*, *Pecopteris miltoni* Artis, *Linopteris sub-brongniarti* Grand'Eury, *Linopteris munsteri* Eichwald, *Mariopteris sauveuri* (Brongniart) Stur, *Sphenophyllum cuneifolium* Stenberg, *Alethopteris* cf. *corsini* nov. sp. (P. Corsin *in litt.*).

C. *Conglomérats*, dont les galets d'un diamètre inférieur à ceux de la série A, sont réunis par un ciment détritique de schistes et grès micacés, fortement rubéfié (25 m).

D. *Formation conglomératique*, alternant avec des bancs gréso-schisteux, galets de taille plus petite (50 m).

E. *Formation gréseuse et schisto-gréseuse* (100 m) débutant par des grès en bancs de 40 cm d'épaisseur, suivie par des schistes gréseux micacés et des grès livrant une *faune marine* de brachiopodes, échinodermes et des débris végétaux : fragments de tiges flottées indéterminables. Cette faune a été soumise à Mgr G. Delépine qui a reconnu les espèces suivantes : Parmi les plus fréquentes : *Productus* (*Dictyoclostus*) *gruenewaldti* Krotov, *Productus* cf. *semireticulatus*, var. *hermosanus* Girty. Une autre forme semble

apparentée à *Productus* (*Dictyoclostus*) *americanus* Dunbar et Condra. Enfin ont été trouvés également : *Productus gallatinensis* Girty, *Marginifera* cf. *wabashensis*, *Pustula* cf. *elegans* Mc. Coy et de nombreux Spiriféridés appartenant à l'espèce *Spirifer* (*Brachythyrina*) *strangwaisi* Verneuil.

A la partie supérieure de cette formation les bancs gréseux sont plus minces. Ils alternent toujours avec des schistes micacés à nodules noirs sans fossiles.

F. *Calcaires dolomitiques bleu foncé*, légèrement gréseux, très riches en restes d'encrines, de brachiopodes et montrant quelques sections de foraminifères indéterminables. Ils alternent ensuite avec des schistes gris bleu.

G. Le passage entre les séries précédemment décrites et les conglomérats de base du Trias se fait par des formations *schisto-gréseuses rouges et bleues*. Bien que leur pendage général semble différent de celui des formations précédentes, ils paraissent concordants avec les conglomérats triasiques sus-jacents et il n'est pas possible d'affirmer qu'il s'agit là d'une discordance stratigraphique plutôt que d'un étirement tectonique. Avec R. Aitken, je rattacherais plutôt ce niveau au Carbonifère ([3]).

L'examen des faciès, des flores et des faunes ainsi décrits modifie et précise nos idées quant à l'âge de ces formations, et à leurs relations avec les formations carbonifères des Asturies.

La plupart des espèces trouvées à Fresneda sont fréquentes d'après P. Corsin, dans les bassins houillers du Nord de la France et Sarro-Lorrain ([4]) où leur répartition verticale est connue avec précision. Ainsi : *Pecopteris volkmanni* et *P. lobulata* sont communs dans le Westphalien B et C; *P. miltonni*, dans le Westphalien C (assise de Sulzbach du Bassin sarro-lorrain); *Linopteris sub-brongniarti*, s'étend depuis le Westphalien A supérieur (faisceau de Modeste) jusqu'au Westphalien C, *Sphenophyllum cuneifolium*, dans le Westphalien B et C, *Mariopteris sauveuri*, connu dans l'assise d'Anzin (faisceau de Meunière), est très abondant dans l'assise de Bruay et serait, selon Mme P. Danzé-Corsin, caractéristique du Westphalien B supérieur et Westphalien C. Enfin *Linopteris munsteri* est commun à la base du Westphalien C dans le Nord de la France. Il y a donc tout lieu de considérer les formations carbonifères de Fresneda comme Westphaliennes et, de façon plus précise, comme représentant la partie moyenne du Westphalien (Westphalien B-C).

D'autre part, les indications apportées par les brachiopodes, bien que moins précises, donnent aussi un âge carbonifère moyen, d'après Mgr. Delépine Ainsi *Spirifer strangwaisi* est une espèce caractéristique du Moscovien de Russie ([5]), et est connu en Chine jusque dans les séries de Tauyan, séries de transition entre le Moscovien et l'Ouralien; *Productus gruenewaldti* a été trouvé ([5]) en Chine à la partie inférieure du Moscovien, dans le Carbonifère de l'Oural en Russie, et c'est une espèce caractéristique des « Spiriferenschichten » des Alpes carniques, qui sont d'âge Moscovien supérieur. *Productus americanus* a été trouvé à la base du Westphalien C dans le terrain houiller

de la Belgique ([6]) et dans l'assise de Lena ([5]) des Asturies (Westphalien B et C); enfin *Marginifera wabashensis* est présent dans le niveau des Moines aux États-Unis, soit Westphalien A et B.

L'étude de la série de Fresneda met en évidence des mouvements de transgressions et de régressions marines; il est intéressant de rapprocher ceci de ce qu'on sait des formations carbonifères des Asturies, situées au Nord-Ouest. M. G. Delépine a notamment attiré l'attention sur l'absence de conglomérats à la base de ces formations, celles-ci étant essentiellement calcaires. A Fresneda, au contraire, les faciès détritiques dominent. Le banc calcaire F, bien que constant, ne dépasse pas 10 m de puissance.

On peut ainsi penser que la mer carbonifère, transgressant sur l'emplacement actuel de la Demanda, était une dépendance de la Mésogée installée dans les Asturies depuis le Viséen et est arrivée ici plus tardivement. La présence de formations conglomératiques et détritiques suggère aussi l'existence, non loin de ces lieux, de terres émergées dont l'érosion serait la source de ces dépôts.

Ainsi se trouvent précisés, d'une part l'âge des formations carbonifères de Fresneda (sommet du Westphalien B et Westphalien C) et, d'autre part, quelques détails relatifs à la paléogéographie de la Mésogée carbonifère dans le Nord de la Péninsule ibérique.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

([1]) W. SCHRIEL, *Die Sierra de la Demanda und die Montes Obarenes* (*Abh. Ges. Wiss.*, Gottingen, 1930).

([2]) R. AITKEN, *Geol. Mag.*, 79, 1942, p. 33.

([3]) Ajoutons que les formations houillères productives qu'on peut observer plus à l'Ouest, dans la région de Valmala et d'Alarcia, se situeraient stratigraphiquement au-dessus du banc calcaire F, mais elles n'affleurent point ici. Ces formations productives ont livré une flore abondante analogue à celle ici décrite, avec notamment *Linopteris sub-brongniarti* et *Linopteris munsteri*.

([4]) P. CORSIN, *Guide paléontologique dans le terrain houiller du Nord de la France*, Lille, 1932.

([5]) G. DELÉPINE, *Mém. Acad. Sc.*, 3e série, 66, 1943, Paris.

([6]) F. DEMANET, *Mém. Musée d'Hist. Nat. de Belgique*, no 101, 1943.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Précisions sur le Crétacé et le Nummulitique du massif des Bornes (Haute-Savoie).* Note de M. **Daniel Dondey**, transmise par M. Léon Moret.

Le flanc occidental du synclinal de Thônes montre d'importantes réductions d'épaisseur du Crétacé supérieur et même de l'Albien qui peut disparaître totalement ou n'être représenté que par de rares témoins glauconieux très oxydés. Les conditions paléogéographiques sont précisées par la découverte d'une phase de plissement antépriabonienne de direction générale Est-Ouest.

On sait depuis les travaux de M. Lugeon (1900) [1] que d'importantes lacunes de l'Albien peuvent être rencontrées dans le domaine helvétique des Bornes. Elles se traduisent par la transgression directe du Crétacé supérieur sur l'Urgonien et L. Moret (1934) [2], ainsi que E. Parejas (1938) [3] ont pu montrer que leur distribution grossièrement linéaire s'accompagnait de couches rouges dans le Crétacé supérieur, interprétées alors, sans hésitation, comme les produits de lessivages de terrains latéritiques formés aux dépens de terres émergées proches. Reprenant l'ensemble de ces observations, E. Parejas (1938) était conduit à admettre l'existence d'un « bombement axial antépriabonien se retrouvant sur l'axe de la poussée qui a soulevé le promontoire des Bornes et le bombement principal du Salève ».

J'ai été amené, dans le cadre d'une thèse sur la zone ultra-helvétique, les Klippes préalpines de Savoie et leur soubassement, à reprendre l'étude stratigraphique et tectonique des Bornes et à préciser en particulier les rapports des terrains crétacés avec le Nummulitique.

L'Albien offre l'exemple, sur le flanc occidental du synclinal de Thônes, d'importantes variations d'épaisseur qui conduisent à sa disparition presque complète aux abords de la Tournette ainsi qu'à la Perrière, au voisinage de Saint-Jean-de-Sixt. Une réduction solidaire, et plus accusée encore du Crétacé supérieur, provoque une lacune totale de celui-ci depuis le Villard-sur-Thônes jusqu'au roc de Charmieux et à l'Arbelay au Nord de Grand-Bornand.

Les examens lithologiques et micrographiques permettent de préciser les conditions paléogéographiques de cette région.

L'abondance des éléments détritiques, auxquels s'ajoute de la glauconie, à l'Aptien supérieur, liée à la présence de couches rubéfiées observées à la surface de l'Urgo-Aptien, entre les chalets de la Colombière et Montarquis, conduisent à admettre l'apparition, dès cette époque, de courants sous-marins susceptibles de transporter au loin le matériel détritique. La région de la Perrière se singularise dès l'Aptien avec l'important dépôt de grès et de sable que ne sépareront par la suite des calcaires priaboniens que de rares et sporadiques témoins de grès rouges dont la richesse en glauconie, partiellement hématisée, les rapproche de l'Albien.

A la sédimentation marno-gréseuse albienne, succède avec la transgression cénomanienne, qui provoque le remaniement d'une fraction des sédiments albiens, un brusque approfondissement qu'on verra se réduire à nouveau au cours du Campanien et du Maestrichtien.

Ce schéma d'une sédimentation continue jusqu'au Priabonien doit être localement modifié. La présence de couches rouges dans le Crétacé supérieur, ainsi que la teinte identique des grès de la Perrière, révèlent de très violentes oxydations locales. Les réductions d'épaisseur ou les lacunes fréquentes du Crétacé supérieur et de l'Albien prouvent que ces terrains ne se sont pas déposés ou ont été érodés avant le dépôt du Priabonien. On peut en effet observer au Sud de Grand-Bornand, au Replain, des goulets d'érosion au sein des grès albiens, dans lesquels s'incrustent les calcaires à petites Nummulites. J'ai, d'autre part, découvert au Nord de Grand-Bornand des galets albiens directement repris par la base du Priabonien.

Peut-être est-il possible d'interpréter ces résultats à la lumière des travaux de L. W. Collet (1943) [4] qui, dans la nappe de Morcles, a précisé l'âge probablement Lutétien inférieur, de niveaux de Sidérolithique, comme les conséquences d'une émersion entre l'Albien et le Priabonien.

L'analyse structurologique statistique de ces terrains m'a, en outre, permis de mettre en évidence, dans les régions de Grand-Bornand et du col de la Colombière, l'existence d'une véritable phase de plissement qui provoque une discordance angulaire du Priabonien sur le Crétacé supérieur ou l'Albien. Ces deux derniers terrains, en effet fortement plissés, ont été irrégulièrement érodés et le dépôt des calcaires à petites Nummulites a dû épouser les caprices de ces anciens reliefs. Cette phase tectonique est antérieure au Priabonien, mais postérieure au Campanien-Maestrichtien, daté par une faune de *Globotruncana linnei* découverte dans les assises supérieures des terrains plissés.

Les mesures mettent en relief une curieuse divergence de direction des deux phases tectoniques, antépriabonienne et alpine, ici presque perpendiculaires : le plissement des terrains crétacés s'accomplit en effet selon une direction Est-Ouest, alors qu'on retrouve, avec les calcaires à petites Nummulites, l'orientation Nord-Nord-Est — Sud-Sud-Ouest, typique de l'Alpin.

On ne peut s'empêcher de songer, en évoquant cette phase de plissement, aux mouvements « arvinche » de R. Barbier (1948-1956) [5] dans la zone ultradauphinoise au Nord du Pelvoux ainsi qu'à la tectonique antésénonienne du Dévoluy qui ne diffère des plis de Savoie que par une sorte de retard tectonique de ces derniers. La stratigraphie fine, ainsi que la tectonique des massifs savoyards des Bornes et des Bauges, dont l'étude est actuellement en cours est trop mal connue encore pour qu'on puisse impunément tenter une synthèse à ce sujet.

(1) M. Lugeon, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 11, n° 77, 1900.
(2) L. Moret, *Mém. Soc. géol. France*, n° 22, 1934.
(3) E. Parejas, *Rev. Fac. Sc., Univ. Istambul*, 3, fasc. 2, 1938.
(4) L. W. Collet, *Mat. Carte Géol. Suisse*, 79e livre, 1943.
(5) R. Barbier, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 6, 1956, p. 355.

(Laboratoire de Géologie et de Minéralogie, Faculté des Sciences, Grenoble.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Observations sur une Note récente de M. A. Rivière et Mlle S. Verhnet* (1). Note (*) de MM. **Germain Sabatier** et **Wladimir D. Nesteroff**, présentée par M. Jean Wyart.

La raie très faible à 7 Å qu'on observe, après traitement acide, dans les diffractogrammes des boues bleues méditerranéennes peut s'expliquer par la présence d'une très faible quantité de kaolinite.

Dans une Note récente M. Rivière et Mlle Verhnet reviennent sur le problème de la composition minéralogique des vases bleues méditerranéennes, auquel nous avons, de notre côté, consacré quelques travaux (2), (3).

Nous avions montré que la fraction argileuse de ces vases est essentiellement formée d'illite (environ 90 %) associée à une faible quantité de chlorite (environ 10 %). Nous ne pensons pas qu'il soit nécessaire de modifier cette détermination, la présence de ces deux minéraux ne faisant aucun doute, dans nos échantillons, puisque les diffractogrammes montrent des raies à 10 et 14 Å persistant après chauffage à 550° C.

Reste l'interprétation à donner de la raie voisine de 7 Å. Cette raie s'explique d'abord par la présence de la chlorite et, comme il est normal dans ce cas, elle est affaiblie par ébullition du produit dans l'acide chlorhydrique 2 N; toutefois, ce traitement n'arrive pas à la faire disparaître complètement. M. Rivière et Mlle Verhnet ont bien constaté ce fait, et nous l'avons nous-même observé tant sur nos échantillons, comme on peut le voir sur le diffractogramme publié dans le travail précédemment cité (3), que sur un échantillon que nous a communiqué M. Rivière.

M. Rivière et Mlle Verhnet montrent que cette raie paraît devoir s'expliquer par la présence d'une très petite quantité de kaolinite, qu'ils estiment inférieure à 3 %. Nous sommes tout disposés à accepter cette interprétation. La kaolinite existe en abondance dans certains sédiments marins où elle peut être mise en évidence par plusieurs méthodes (4); il est naturel qu'on la trouve aussi dans les sédiments méditerranéens, mais c'est alors en quantité si faible que son identification est délicate.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2056.

(2) W. Nesteroff, A. Hinterlechner et G. Sabatier, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 81, 1958, p. 72.

(3) H. Ngoc Can, W. Donoso et G. Sabatier, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 82, 1959, p. 380.

(4) B. C. Heezen, W. Nesteroff et G. Sabatier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 410.

(*Laboratoire de Minéralogie*, 1, *rue V.-Cousin, Paris.*)

AÉRONOMIE. — *L'émission atmosphérique des raies* D *du sodium observée pendant le jour*. Note (*) de MM. **Jacques-Émile Blamont** et **Thomas Donahue**, présentée par M. André Danjon.

La lumière dont on veut étudier le spectre excite la résonance optique d'une cuve à sodium, après avoir traversé un filtre interférentiel de bande passante 50 Å centrée sur les raies D. L'intensité de la lumière sortant de la cuve à angle droit de la direction d'observation est mesurée par un photomultiplicateur. Lorsque la cuve est froide, l'intensité mesurée I_p provient de réflexions parasites dans l'appareil; elle est donc proportionnelle

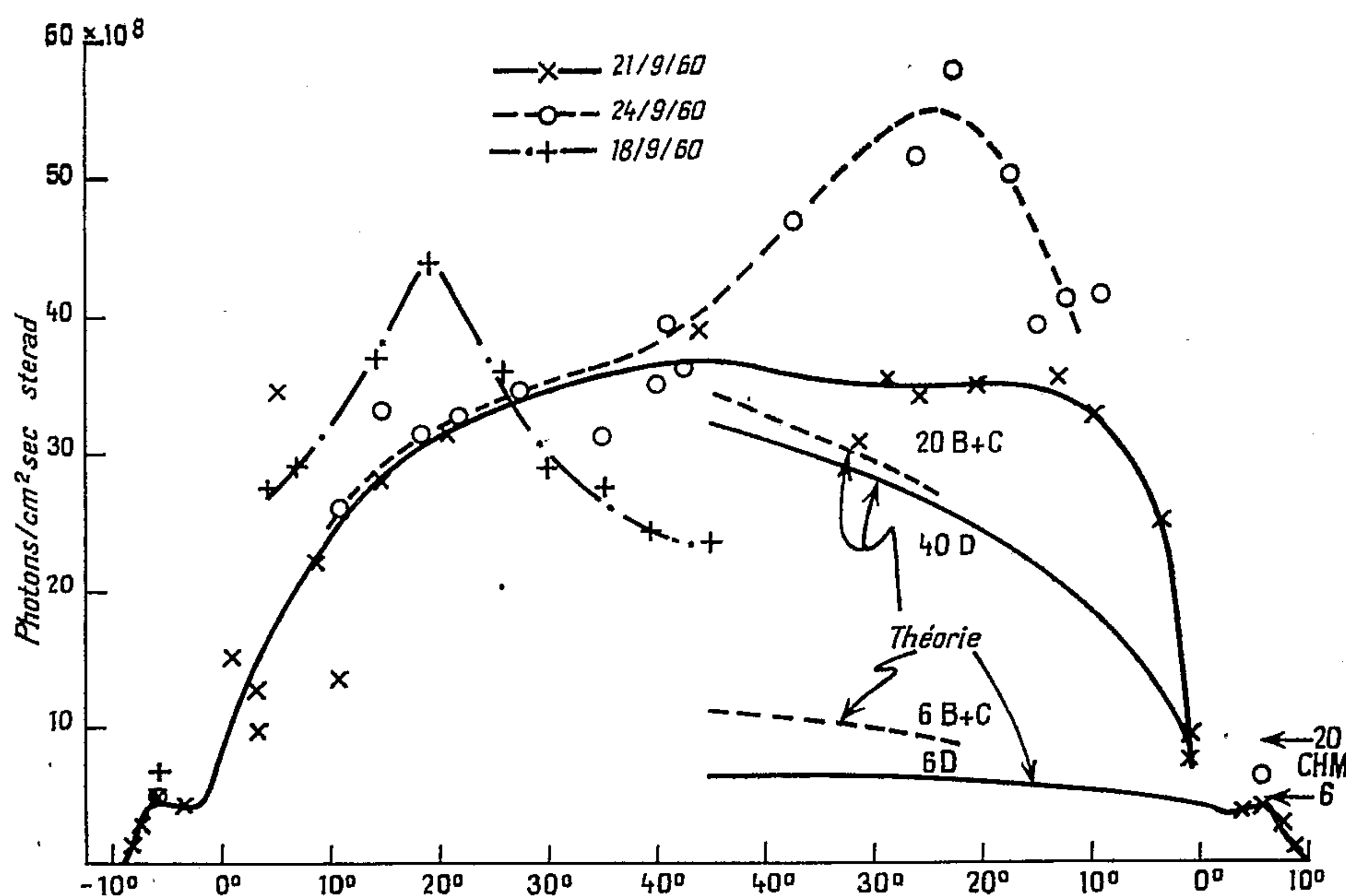


Fig. 1. — Intensité attribuée à l'émission du sodium en fonction de la hauteur du Soleil.

L'échelle des ordonnées correspond au calibrage de l'appareil pour des quantités égales de sodium pendant le jour et le crépuscule. Les courbes théoriques sont celles de Brandt et Chamberlain et de Donahue pour des couches contenant 10^9 fois le nombre indiqué d'atomes par centimètre carré. Les flèches indiquent les intensités crépusculaires calculées par Chamberlain, Hunten et Mack.

à l'intensité incidente dans une bande de 50 Å. Lorsque la cuve est portée à la température de 150° C, l'intensité mesurée en plus de I_p, I_0, est proportionnelle à l'intensité incidente dans une bande d'environ 10^{-2} Å autour des raies D. Un champ magnétique H perpendiculaire aux directions d'excitation et d'observation déplace la résonance par effet Zeeman. L'intensité mesurée en plus de I_p est alors proportionnelle à l'intensité incidente dans une bande de même largeur mais à une distance des raies D proportionnelle au champ. Nous écrirons I_2, I_4, l'intensité mesurée pour $H = 2\,000$

et 4 000 Oe. L'appareil ne fournit pas un vrai spectre par suite de l'enchevêtrement des composantes Zeeman et de la diffusion et l'absorption de la lumière dans la cuve.

Cette méthode est employée pour mesurer l'intensité de l'émission crépusculaire du sodium ([1]). Au crépuscule la raie d'émission est assez fine pour qu'avec $H = 4\,000$ Oe, l'intensité de la résonance diminue, et la quantité positive $(I_0 - I_4)$ mesure l'intensité de l'émission atmosphérique. Pendant le jour le ciel diffuse la lumière solaire dont le spectre présente autour des raies D une raie d'absorption et la quantité $(I_0 - I_4)$ devient négative. Notre échec de la détection de l'émission pendant le jour à l'altitude de 14 km ([2]) provient de ce que nous mesurions $(I_4 - I_0)$ et non I_4 ou I_0 ce qui n'était pas possible en avion.

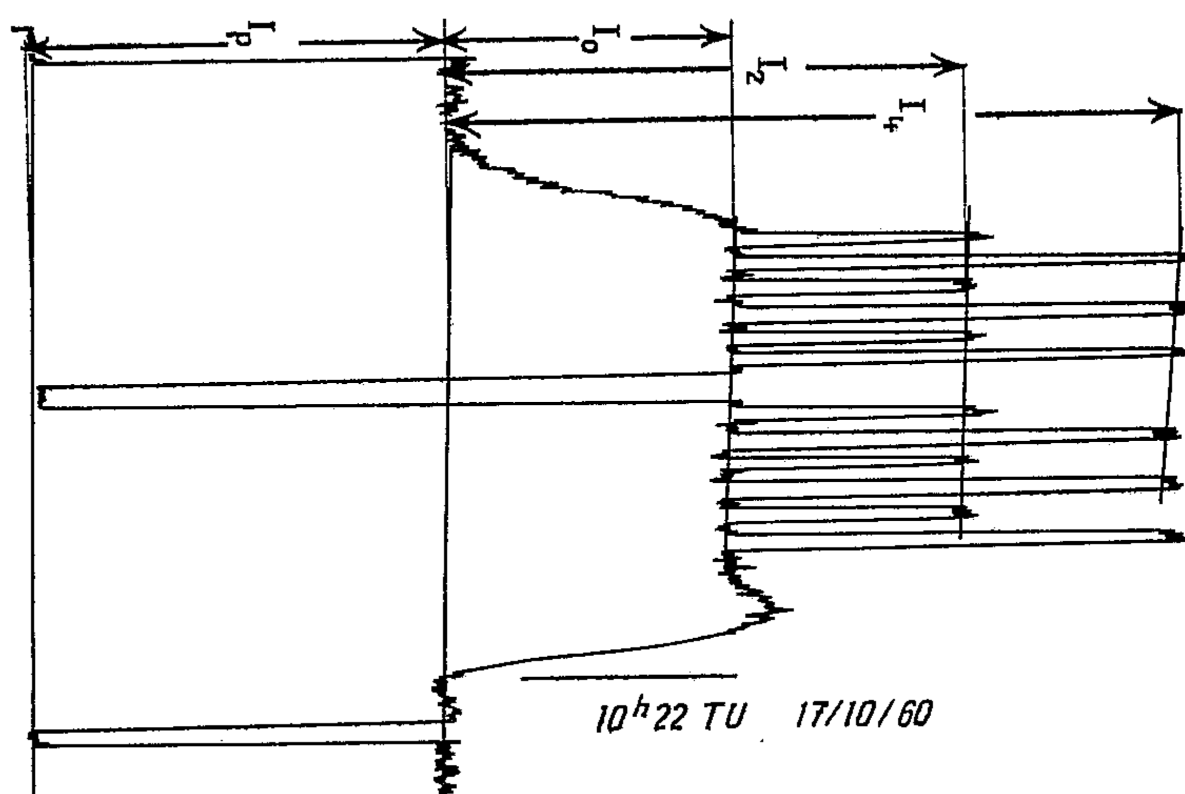


Fig. 2. — Exemple d'une mesure le 17 octobre 1960 à 10 h 22 m T. U.

Reprenant les expériences en septembre 1960 à l'Observatoire de Haute-Provence, à l'occasion d'une étude de la Lune, nous avons établi les faits suivants :

1° Si le ciel ne diffusait que la lumière solaire, le rapport $R = I_0/I_4$ pour le ciel devrait être peu différent de la valeur 0,42 obtenue par observation directe avec notre méthode du soleil à midi — et aussi déduite d'autres méthodes par Priester ([3]) selon la discussion de Donahue et Stull ([4]). En fait R pour le ciel est *toujours* plus fort : la raie d'absorption diffusée par le ciel est beaucoup moins creusée que la raie solaire d'origine.

2° Le rapport R varie pendant le jour entre 1,1 vers l'aube et 0,60 vers midi avec des détails très différents selon les jours. La quantité

$$I_{Na} = I_4\left(\frac{I_4}{I_0} - 0,42\right)$$

(attribuable à une émission du sodium atmosphérique) peut être comparée à l'intensité de l'émission crépusculaire mesurée le même jour avec le même instrument et exprimée en photons par cm².s. srad ou Rayleighs. La varia-

tion de ce signal I_{Na} pendant le jour (*fig.* 1) peut s'interpréter grâce à la théorie ([5]) à condition d'admettre une quantité de sodium quatre fois plus forte pendant le jour qu'au crépuscule.

3° Le rapport $R' = I_2/I_0$ varie aussi pendant le jour dans le même sens mais pas de la même façon que R. Toute l'allure du spectre entre 0 et 4 000 Oe est ainsi continuellement modifiée pendant la journée.

4° La même expérience a été répétée en interposant sur le trajet de la lumière incidente un filtre de quartz permettant de séparer les raies D_1 et D_2. Le rapport d'intensité D_1/D_2 varie pendant la journée.

5° Pour douze jours de septembre et octobre 1960, il existe une forte corrélation entre l'intensité des émissions crépusculaire et diurne en accord avec l'existence d'une quantité de sodium quatre fois plus forte pendant le jour qu'au crépuscule; il n'existe aucune corrélation entre I_{Na} et la partie du signal attribuée à la diffusion Rayleigh I_4.

Conclusion. — Les expériences précédentes démontrent que l'émission atmosphérique des raies D du sodium est observable pendant le jour à partir du sol (altitude 650 m). Si notre interprétation des résultats est correcte, la quantité de sodium présente dans l'atmosphère est plus grande pendant le jour qu'au crépuscule et ce changement apparaît pendant les 20 minutes entourant le lever et le coucher du soleil. Un facteur de 4/1 permet de rendre compte des mesures.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) J. Blamont, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1320; *Aurorae and Airglow* edited by E. Armstrong and A. Dalgarno, Pergamon Press, 1956, p. 99.

(2) J. Blamont, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, Series II, 2, n° 4, 1957, p. 209.

(3) W. Priester, *Z. Astrophysik*, 32, 1953, p. 200.

(4) T. Donahue et V. Stull, *Ann. Géophys.*, 15, 1959, p. 481.

(5) T. Donahue, R. Resnick et V. Stull, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 873; T. M. Donahue, *J. Geophys. Res.*, 61, 1956, p. 663; J. C. Brandt et J. W. Chamberlain, *J. Atmos. and Terr. Phys.*, 13, 1958, p. 90.

(*Observatoire de Meudon.*)

PÉDOLOGIE. — *Évolution de certaines propriétés du sol sous l'influence du chauffage.* Note (*) de MM. **René Bétremieux**, **Eugène Le Borgne** et **Gérard Monnier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le chauffage d'un sol pauvre en matières organiques n'entraîne qu'un faible accroissement de sa susceptibilité magnétique. Par contre, le comportement du sol vis-à-vis de l'eau dans différentes conditions subit des modifications importantes qui s'expliquent par des phénomènes de frittage.

Dans une Note précédente ([1]), il a été signalé que le feu provoque des modifications importantes de la stabilité structurale et de la susceptibilité magnétique dans la couche superficielle des sols en place. Sous l'influence du feu, les matières organiques subissent une destruction plus ou moins poussée et les résultats observés proviennent d'une combinaison des effets dus à cette destruction et des effets dus à la température. Afin de préciser le mécanisme des actions du feu, nous avons cherché à étudier séparément les effets de la température en chauffant, dans des conditions mieux définies, une terre très pauvre en matière organiques (horizon B du sol de limon de Versailles : teneur en carbone, 3 à 4 °/₀₀). La terre, tamisée à 2 mm, a été chauffée au four à moufle et maintenue pendant 3 ou 4 h à des températures variant de 200 à 700°. Le tableau ci-dessous rassemble les résultats des déterminations qui ont été effectuées sur les échantillons chauffés et sur le témoin.

Température de chauffage (°C)		Témoin non chauffé.	200.	300.	400.	500.	600.	700.
Agrégats stables, $d > 0,2$ mm (% de terre séchée à l'air).	Alcool	17	12,5	26	56,5	70	63,5	66
	Benzène	0,5	0,5	0,5	29	68,5	66	71
	Air	4,0	1,8	4,0	53,0	71,0	69,0	72,0
Composition granulométrique (% terre séchée à 105°) :								
Terre initiale.	$< 2\,\mu$	28,85	29,35	29,35	28,00	0	0	0
	2- 20 μ	28,35	30,50	25,40	28,00	10,75	4,90	3,60
	20- 50 μ	41,20	38,10	43,40	41,95	25,85	24,40	24,45
	50- 200 μ	1,35	1,55	1,35	1,55	16,00	15,00	15,30
	200-2 000 μ	0,25	0,50	0,50	0,50	47,40	55,70	56,65
Terre déferrifiée.	$< 2\,\mu$	28,50	–	–	27,70	4,90	2,25	1,60
	2- 20 μ	29,00	–	–	29,35	39,50	29,60	23,90
	20- 50 μ	41,05	–	–	41,60	47,65	48,70	45,90
	50- 200 μ	1,35	–	–	1,25	7,30	14,50	19,30
	200-2 000 μ	0,10	–	–	0,10	0,65	4,60	9,30
Susceptibilité magnétique (en 10^{-6} u.é.m./g)		12	12	18	24	30	30	24

La détermination de la stabilité structurale revient à évaluer la résistance des particules de terre à l'action de l'eau. Cette résistance est liée en particulier à la cohésion des agrégats. S. Hénin a montré que l'imbibition préalable de la terre avec différents liquides organiques permet de nuancer cette

action de l'eau [2]. En particulier, l'imbibition par l'alcool éthylique fait apparaître l'influence sur la stabilité de petites variations de la cohésion; pour les terres pauvres en matières organiques, l'imbibition préalable par du benzène renforce l'action de l'eau : seules les terres très cohérentes peuvent alors conserver une certaine stabilité. L'examen comparé des différents tests de stabilité structurale permet de préciser les trois étapes successives de sa variation :

— entre 200 et 300°, seul le traitement alcool met en évidence une légère augmentation de la cohésion;

— entre 300 et 400°, la cohésion devient suffisante pour être décelable sous une action non ménagée de l'eau (traitement air);

— entre 400 et 500°, enfin, la cohésion devient très forte puisque le benzène donne des résultats identiques à ceux des autres prétraitements.

Nous retrouverons la même progressivité au cours de l'analyse granulométrique. Dans celle-ci, on accentue la destruction des agrégats par la dispersion au moyen du citrate trisodique de l'argile saturée en K^+; les différentes fractions sont séparées par décantations successives.

La composition granulométrique reste pratiquement constante jusqu'à 400° inclus; elle est complètement modifiée à partir de 500°. Les sables 0,2-2 mm, jusque-là insignifiants, deviennent alors nettement prépondérants; les sables 50-200 μ augmentent aussi beaucoup. Corrélativement, les autres fractions sont réduites d'autant plus qu'elles sont plus fines; en particulier, la fraction inférieure à 2 μ disparaît complètement. Les colorations rouges prises par les différentes fractions à la suite du chauffage confirment le transfert des particules les plus fines dans des fractions plus grossières.

Ces observations conduisent à penser qu'il y a une relation entre les variations des caractéristiques examinées et certaines modifications subies par les oxydes de fer présents dans le sol. C'est la raison pour laquelle l'analyse granulométrique a été faite aussi sur les mêmes échantillons après élimination par la méthode de Deb [3] d'une certaine proportion des oxydes de fer « libres ».

Pour les échantillons chauffés à 500° et plus, cette déferrification partielle disloque la majeure partie des éléments grossiers de néoformation et fait réapparaître une quantité importante d'éléments inférieurs à 50 μ dont une certaine quantité d'éléments inférieurs à 2 μ; simultanément, la coloration rouge disparaît plus ou moins. Ces effets sont d'autant plus faibles que la température de chauffage a été plus élevée.

D'après les taux des différentes fractions, la déferrification semble sans action sur les échantillons chauffés jusqu'à 400° inclus. Il n'en n'est plus de même si l'on tient compte de la difficulté rencontrée lors de la séparation quantitative de ces fractions. En effet, le nombre de décantations successives nécessaires est normalement faible, alors qu'il augmente nettement pour 300° et beaucoup plus encore pour 400° où l'opération devient très

longue. Ce fait est confirmé par la méthode « pipette », plus rapide, qui ne met en œuvre qu'une seule sédimentation. En indices de comparaison, les taux de la fraction inférieure à 2 μ sont alors les suivants : 90 pour le témoin, 100 à 200°, 72,5 à 300°, 13,5 à 400°, 0 à 500° et au-dessus. Notons au passage que la meilleure dispersion obtenue pour 200° se répercute sur la stabilité structurale (alcool et air), une plus grande dispersabilité diminuant la cohésion de la terre humide. Parallèlement, la fraction 2-20 μ est largement majorée à 300° et la fraction 20-50 μ fortement majorée à 400°. La déferrification libère à nouveau les particules fines plus ou moins agglomérées, facilement à 300°, plus lentement à 400°, mais avec un nombre restreint de décantations.

Il est à remarquer que les quantités de fer extraites par l'hydrosulfite de sodium ont été dans tous les cas voisines de 4 % en Fe_2O_3. En outre, on constate que les variations de la susceptibilité magnétique mesurée avec l'appareil à induction de E. Thellier ([4]) sont ici faibles par comparaison avec les effets observés sur les sols en place plus riches en matières organiques ([5]). Tout ceci semble indiquer que les combinaisons du fer n'ont pas subi de modifications profondes.

Dans le cas d'un sol pauvre en matières organiques, les variations de la stabilité structurale provoquées par le chauffage sont liées à un accroissement de la cohésion des agrégats terreux; cet accroissement s'explique par un effet de frittage. Au-dessous de 500°, le frittage se fait par l'intermédiaire des oxydes de fer; au-dessus de 500°, le traitement Deb ne libère plus qu'une fraction des particules initiales bien que les minéraux argileux de l'horizon B ne soient pas encore détruits : il est alors possible que des aluminosilicates participent également au frittage.

Ces phénomènes de frittage constituent vraisemblablement un des mécanismes de l'action favorable du feu traditionnellement utilisé en agriculture comme technique améliorante de la structure des sols.

(*) Séance du 28 novembre 1960.
(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1549.
(2) S. Hénin, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 578 et 218, 1944, p. 725.
(3) B. C. Deb, *J. Soil Science*, Oxford, 1, 1950, p. 212.
(4) E. Thellier, *Thèse*, Paris, 1938 et *An. I. P. G.*, Paris, 16, 1938, p. 157.
(5) *An. Géophys.*, 16, 1960, p. 159.

(*Laboratoires des Sols et des Techniques culturales, Versailles et Institut de Physique du Globe, Paris.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Caractères adaptatifs dans les proportions des membres chez les lémurs fossiles.* Note (*) de Mlle **Françoise-Kyou Jouffroy**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les lémurs fossiles, *Lemur insignis* Filhol, *L. jullyi* Standing, *L. majori* Standing [1], ont été rapprochés de l'espèce actuelle *L. variegatus* Kerr par les caractères crâniens et la denture [2]. Si l'unité générique de ce groupe n'est pas contestable, la question se pose, en revanche, de la validité de son attribution au genre *Lemur* Linné, bien défini par les nombreuses espèces vivant de nos jours à Madagascar, validité qui paraît n'avoir été mise en question que par Lamberton [3], créateur du genre *Pachylemur*.

L'appareil locomoteur, s'il ne peut constituer un facteur déterminant en matière de phylogénie et de systématique, représente cependant un élément important de toute diagnose. Son étude chez les lémurs fossiles (cinq squelettes appendiculaires complets, sans distinction d'espèces) révèle des caractères qui différencient ces derniers, non seulement des actuels, mais aussi de tous les autres Prosimiens malgaches, au sein desquels Hill [4] ne distingue pas moins de trois familles et quatre sous-familles.

Le trait le plus marquant concerne les rapports de longueur entre membres pectoral et pelvien, qui sont caractéristiques de certaines adaptations [5] et permettent de distinguer parmi les Primates : quadrupèdes (arboricoles et terrestres), grimpeurs, sauteurs, brachiateurs, etc.

L'indice intermembral (fémur + tibia/humérus + radius) est beaucoup plus faible chez les fossiles (110) que chez n'importe quel Lémuriforme actuel (minimum chez les Lémurinés : 140 chez *L. variegatus*; maximum chez les Indrisinés : 180 chez *Avahi*). Une telle brièveté ne se retrouve parmi les Prosimiens que chez des grimpeurs arboricoles non sauteurs à mouvements lents comme les Lorisinés.

De même, les indices fémoro-huméral (120) et tibio-radial (96) sont très inférieurs chez les lémurs fossiles à ce qu'ils sont chez les actuels et chez les autres Lémuriformes (de 143 chez *L. variegatus* à 210 chez *Avahi* pour le premier; de 136 chez *L. variegatus* à 150 chez *Cheirogale* pour le second). Par ces valeurs, les lémurs fossiles se situent entre les Lorisinés d'une part, les Lémuriformes et les Prosimiens sauteurs très spécialisés (*Galago* et *Tarsius*) d'autre part.

La comparaison entre eux des deux segments proximaux d'un même membre est moins significative. L'indice brachial (radius/humérus) ne permet pas de séparer lémurs fossiles et actuels (106 pour toutes les espèces, *L. variegatus* excepté : 96); l'indice crural (tibia/fémur) est régulièrement plus faible chez les fossiles (84) que chez les actuels (93) et que chez tous les autres Prosimiens (87-100), la ressemblance avec les Lorisinés étant donc

ici écartée. Il n'est pas sans intérêt de noter, sans pour autant tirer de conclusions hâtives, que les Simiens à allure quadrupède comme les Cynocéphales sont les seuls Primates où les cinq indices ci-dessus offrent simultanément des valeurs comparables à celles des lémurs fossiles.

En résumé, si les « lémurs fossiles » sont incontestablement des *Lemuroidea* (Hill), il ressort de ces lignes qu'ils présentaient des différences notables avec leurs « congénères » actuels, non seulement par une taille plus grande, une agilité et une rapidité de mouvements moindres [Lamberton (3), Carleton (6) etc.], mais par une différence fondamentale dans le type d'adaptation de l'appareil locomoteur : ici vraisemblablement grimpeur-quadrupède et non sauteur. Il en résulte, si l'on veut tenter de faire coïncider les classifications paléontologique et zoologique, qu'il faut admettre, après Lamberton, l'autonomie au moins générique du groupe et consacrer le terme de *Pachylemur* créé par cet auteur, après une étude morphologique détaillée du squelette tant crânien que post-crânien.

Si l'âge récent des pachylémurs ne permet pas de les considérer comme les ancêtres des lémurs actuels, on peut penser qu'ils sont assez voisins du type généralisé à partir duquel le rameau des Lémuriformes s'est spécialisé (7). En outre, le fait que c'est avec l'espèce actuelle la plus grande (*L. variegatus*) que ces fossiles présentent le plus de points communs (les mêmes divergences s'observent entre un autre lémuriforme malgache, *Daubentonia madagascariensis* et son homologue subfossile géant *Cheiromys* = *Daubentonia robustus*) laisse croire que le facteur taille n'est pas indépendant des modifications adaptatives de l'appareil locomoteur.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) H. F. STANDING, *Trans. zool. Soc. London*, 18, 1908, p. 59-162.

(2) G. GRANDIDIER, *Thèse*, Paris, 1905, 144 pages.

(3) C. LAMBERTON, *Bull. Acad. malg.*, nouv. série, 27, 1946, p. 7-22.

(4) W. C. O. HILL, *Primates. Comparative Anatomy and Taxonomy. I. Strepsirhini*, Edinburgh, 1953, 798 pages.

(5) R. V. GABIS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3331.

(6) A. CARLETON, *Proc. zool. Soc. London*, 1936, p. 281-307.

(7) F. K. JOUFFROY, *Mém. Inst. Sc. Madag.*, A, 11, 1958, p. 189-198.

(*Laboratoire d'Anatomie comparée du Muséum.*)

PALÉOBOTANIQUE. — *Étude palynologique de quelques échantillons de houille du bassin de la Sakoa (Madagascar).* Note (*) de Mlle **Jeanne Doubinger** et M. **Henri Rakotoarivelo**, présentée par M. Jean Piveteau.

Des échantillons de houille provenant du bassin de la Sakoa ont fait l'objet d'une étude palynologique [1]. Ils ont été prélevés dans les couches IV et V de l'exploitation-pilote d'Andranimanitsy, dans le groupe de la Sakoa. H. Besairie a rapporté cette série à « l'étage d'Ecca » de la formation du Karroo, d'âge permien inférieur [2]. Carpentier y a décrit une « flore à Glossopteris » typique, mais assez pauvre en individus [3].

La macération du charbon (réalisée d'après la méthode de Schulze) a permis d'isoler de nombreuses microspores associées à des débris de cuticules et de trachéides à ponctuations aréolées.

Parmi les espèces identifiées, un certain nombre sont nouvelles et leur description détaillée fera l'objet d'une publication spéciale. L'ensemble des formes déterminées se répartit dans une vingtaine de genres de la classification morphographique de Potonié [4]. On relève en particulier :

I. Groupe des Sporites (H. Pot.). — *Division des Triletes* Reinsch.

Subdivision des Azonotriletes Lub. :

a. Série Lævigati Benn. et Kidst. : *Leiotriletes directus* Balme et Henn.; *Punctatisporites gretensis* Balme et Henn.; *Calamospora diversiformis* Balme et Henn.

b. Série Apiculati Bann. et Kidst. : *Apiculatisporites filiformis* Balme et Henn.; *A. cornutus* Balme et Henn.; *Acanthotrilites tereteangulus* Balme et Henn.; *Ac. ericianus* Balme et Henn.

Division des Zonales Benn. et Kidst. : *Subdivision des Zonotriletes* Waltz. *Série Cingulatis* Pot. et Kr.; *Discisporites* sp.; *Stenosporites* sp.

II. Groupe des Pollenites (R. Pot.). — 1° *Division des Saccites* Naoum. :

Subdivision des Monosaccites Chit. : *Nuskoisporites gondwanensis* Balme et Henn.; *Nuskoisporites* sp.

Subdivision des Disaccites Cooks. : *Lueckisporites limpidus* Balme et Henn.; *L.* aff. *virkkiæ* Pot. et Kl.; *Pityosporites* cf. *schaubergeri* Pot. et Kl.; *Platysaccus* sp. 1 et sp. 2; *Sahnisporites gondwanensis* Pant.; *Vestigisporites* sp.

2° *Division des Aletes* Ibr. (= *Napites* Erdtman) :

Subdivision des Zonaletes Lub. : *Pilasporites calculus* Balme et Henn.

3° *Division des Polyplicates* Erdtm. : *Vittatina* sp.

4° *Division des Monocolpates* I. V. et Tr. Smith :

Subdivision des Intortes Naoum. : *Marsupipollenites* sp.; *Entylissa* sp. (*Ginkgocycadophytus* sp.).

De cette étude préliminaire, basée sur un échantillonnage relativement réduit, on peut toutefois dégager les observations suivantes :

1° La plupart des microspores déterminées dans la Sakoa se rapportent à des espèces déjà identifiées dans d'autres formations du domaine de Gondwana, d'âge stratigraphique semblable, en particulier par Piérart, dans la Luena (Congo) (5), par Balme et Hennely en Australie (*Greta seams*) (6), par Pant en Inde péninsulaire (*Pali beds*) (7).

2° Plusieurs espèces de Madagascar sont très voisines, sinon identiques, à des microspores du Permien supérieur et du Trias inférieur du Préoural méridional signalées par Tchigouriæva (8), du Zechstein d'Allemagne (déterminations de Grebe) (9) du Permien moyen et supérieur d'Amérique du Nord, Texas et Oklahoma [déterminations de Tchudy, Kosanke et Wilson (10)] et du Trias d'Autriche [Pot. et Klaus (11)]. Il s'agit notamment des pollens disaccate à stries horizontales : *Lueckisporites*, *Platysaccus*, *Sahnisporites*; des monocolpates : *Entylissa* et des curieuses polyplicates du genre *Vittatina*, formes subsaccates dont la structure sillonnée rappelle singulièrement celle du pollen des Gnétales (*Ephedra* et *Welwitschia*) et constituerait, pour certains auteurs, une remarquable adaptation aux conditions xérophytes.

3° La présence des Genres *Leiotriletes*, *Punctatisporites*, *Calamospora*, *Granulatisporites*, *Apiculatisporites*, *Acanthotriletes*, communs et fréquents dans tout le Carbonifère euraméricain, doit être soulignée. Par contre, on est frappé par la grande rareté, voire l'absence même, d'un certain nombre d'autres genres qui, dans les formations houillères de nos régions sont le plus souvent, abondamment associés aux précédents, ainsi *Densosporites*, *Lycospora*, *Triquitrites*, etc. Les spores monolètes : *Lævigatosporites*, *Latosporites*, *Punctatosporites*, *Verrucososporites* qui sont prépondérants au Stéphanien d'Europe et dans les couches les plus élevées du Carbonifère de l'Amérique du Nord, n'ont pas été rencontrées. Or, dans une étude récente, Leschik mentionne de nombreuses *Verrucososporites obscurus* Kos., *Punctatosporites*, *Densosporites* dans les schistes de Nonoraub (Karroo, Afrique du Sud) appartenant, il est vrai, à une série plus ancienne que celle de la Sakoa, et constituant l'étage de Dwyka, attribué au Carbonifère supérieur (12).

4° Cette étude palynologique encore sommaire, donne aussi d'intéressants renseignements sur la composition de la flore à Glossopteris dont un petit nombre de représentants ont été conservés à l'état d'empreintes. Les spores trilètes, triangulaires ou arrondies, à exine lisse ou ornée de protubérances grenues ou spiniformes, appartenaient vraisemblablement à des Ptéridophytes et à certaines Ptéridospermales. Aux Équisétales correspondent les spores trilètes rondes, à exine mince et plissée du type *Calamospora*. Le groupe des Pollenites représente les Gymnospermes qui devaient être par conséquent assez variés. Les formes monosaccates

(Nuskoisporites) et surtout les nombreuses formes disaccates rappellent en particulier les pollen de Coniférales (Pityosporites), de Caytoniales : Corystospermacées (Sahnisporites, Lueckisporites) et de Podocarpacées (*Platysaccus*). Les monocolpates se rapportaient sans doute à des Ptéridospermales (Marsupipollenites), aux Ginkgoales ou aux Cycadales (*Entylissa*). Enfin les formes du type Vittatina présentent de surprenantes affinités avec les pollen des Gnétales : Welwitchiacées et Éphédracées.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) Échantillons transmis par M. H. Besairie.

(2) *Doc. Bureau géol.*, n° 147, Serv. géol. Tananarive, 1960.

(3) *Ann. géol. Serv. Mines*, Tananarive, fasc. 5, 1935.

(4) *Geol. Jahrb. Bh.*, 23, 1956 et 31, 1958.

(5) *Acad. roy. Sc. col. Bruxelles*, nouv. série, 8, fasc. 4, 1959.

(6) *Austral. Journ. of Botany*, 3, n° 1, 1955, p. 89-98; 4, n° 1, 1956, p. 54-67 et n° 3, 1956, p. 240-260.

(7) *Bot. Rev.*, 20, 1954, p. 33-60.

(8) *Grana palynologica*, 1954, p. 95.

(9) *Geol. Jahrb.*, 73, 1957, p. 51-74.

(10) *Congrès Intern. Botanique*, Montréal, II, 1959, résumés, p. 403 et 432.

(11) *Geol. Jahrb.*, 68, 1954, p. 517-546.

(12) *Senck. leth.*, Francfort, 40, nos 1-2, 1959, p. 51-95, 5 planches.

(Laboratoire de Géologie, Institut Catholique, Toulouse.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Structures orientées mises en évidence par microradiographie, au cours de caryocinèses, dans des cellules végétales.* Note (*) de M. JOSEPH DIETRICH et Mme ALICE GAGNIEU, présentée par M. Roger Gautheret.

Au moyen de la microradiographie par contact, le déroulement des caryocinèses a été suivi dans des cellules végétales : la Méiose dans *Listera ovata*, la Mitose dans *Nothoscordon inodorum*. Des structures orientées ont été observées : d'une part, au niveau du fuseau, des fibres qui disparaissent en anaphase, d'autre part, au niveau du cytoplasme, des structures comparables à des centrosomes au voisinage du noyau prophasique.

La microradiographie par contact ([1]) peut être appliquée à l'étude de la cellule de la manière suivante :

Des coupes minces (3 μ) de matériel inclus sont appliquées sur une émulsion de haute résolution, et exposées aux rayons X. Une source, sous tension d'anode de 800 V, permet d'obtenir un rayonnement de faible pénétration ($\lambda = 15 — 20$ Å). Dans de telles conditions ([2]), après une exposition d'une durée de 6 à 8 h, on peut obtenir une image d'absorption qui permet l'analyse du contenu cellulaire. En chaque point de cette image, l'opacité des « ombres » est proportionnelle à la masse de matière traversée, les structures apparaissent donc par leurs différences de densité. En ce qui concerne les éléments chromatiques, l'absorption du rayonnement est assez uniforme pour que l'image radiographique des chromosomes se superpose dans son contour à celle qui est obtenue par coloration de Feulgen. Mais pour le matériel achromatique, il faut se représenter que ce sont seulement les régions les plus opaques au rayonnement qui sont révélées.

Le déroulement de la Méiose a été suivi dans l'Orchidée *Listera ovata* ([3]). Les observations faites se sont renouvelées avec l'étude de la Mitose dans *Nothoscordon inodorum*, en particulier celles qui concernent les deux ordres de faits suivants :

1. L'apparition de fibres fortement absorbantes au niveau du fuseau. Ces fibres disparaissent en anaphase, dans la progression des chromosomes vers les pôles. La microradiographie ne révèle alors aucune structure dans la partie moyenne du fuseau (*fig.* 1);

2. En fin de prophase, l'existence de structures en disposition rayonnante. A partir du moment où la membrane des cellules mères s'épaissit fortement pour prendre son aspect caractéristique de « coque », dans certains plans de section des coupes, apparaissent, en microradiographie, des structures orientées (*fig.* 2). Un petit nombre de stries rectilignes, longues de 2 à 3 μ rayonnent à partir d'une zone circulaire réduite, dont le centre est marqué par un point absorbant. La zone centrale d'où

partent les stries est très peu absorbante, mais un peu plus que la substance fondamentale du cytoplasme. Une image analogue à celle que représente la photographie a été observée au cours de la Mitose, dans la même position, au voisinage du noyau prophasique, dans *Nothoscordon inodorum*. L'espace occupé par l'ensemble de cette structure en forme d'aster apparaît nettement délimité du cytoplasme environnant, ce qui suggère que

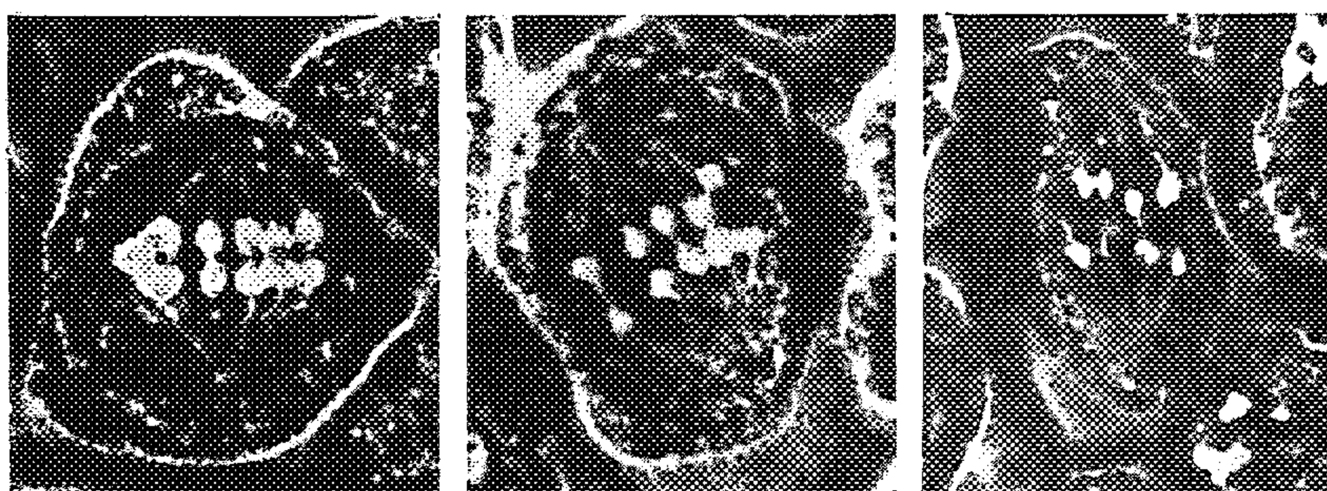


Fig. 1. — *Listera ovata* (Méiose). Fibres fusoriales en métaphase I et début d'anaphase I. Épaisseur : 3 μ. Microradiographie (G × 1200).

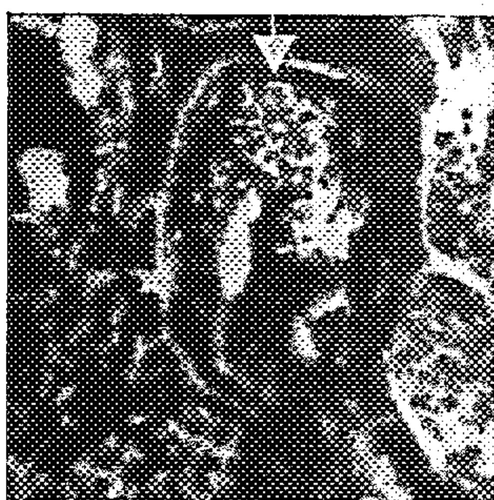


Fig. 2. — *Listera ovata* (Méiose). Structure rayonnante (flèche) au contact du noyau en fin de prophase. Les chromosomes très absorbants (clairs) sont répartis à la périphérie du noyau. Épaisseur : 3 μ. Microradiographie (G × 1200).

les stries représentent les rayons plus denses qui charpentent un organite sphérique composé dans la masse d'une substance homogène transparente aux rayons X. On peut remarquer que tout comme au niveau du fuseau, on voit des fibres opaques, seules révélées par la microradiographie, dans un ensemble homogène transparent. Sur une section de cellule, nous rencontrons le plus souvent une de ces structures, dans certains cas deux, situées de part et d'autre du noyau aux deux pôles de la cellule. Elles se maintiennent jusqu'en prométaphase, puis leur contraste diminue. Elles ne sont plus visibles en métaphase et anaphase que comme points de convergence des fibres fusoriales. Leur disposition rayonnante, le moment de leur apparition en fin de prophase, leur localisation dans les futures régions polaires les rapprochent naturellement des « centrosomes » qui

donnent naissance aux asters visibles dans les cellules animales ou certaines cellules végétales sans enveloppe rigide (comme les cellules où se prépare la différenciation des gamètes flagellés chez les Ptéridophytes, Bryophytes, Gymnospermes Cycadales).

Une évolution structurale du cytoplasme, en rapport avec la formation du fuseau, n'est pas visible en optique ordinaire dans les cellules végétales entourées de membrane rigide. Toutefois, la microradiographie révèle des structures comparables à des centrosomes. Ce sont peut-être des centres organisateurs toujours présents dans les caryocinèses, mais rendus microscopiquement visibles, seulement dans les cellules de type animal, par les structures importantes qui rayonnent en périphérie lors de la mise en place du fuseau.

Les structures cytoplasmiques décrites en *fin de division*, notamment après l'action de Pyramidon, n'ont pas de relation apparente avec les présentes observations (Östergren, 1954; Koopmans, 1958) (4), (5).

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) J. Dietrich, *Application de la microradiographie par contact à l'étude de la cellule végétale* (*Second Internat. Symposium on X-Ray Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Stockholm, 1959). (sous presse).

(2) Le présent travail a été réalisé en utilisant le tube construit sous la direction de M. le Professeur Goldsztaub à l'Institut de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

(3) J. Dietrich, *Experientia*, 16, 1960, p. 108.

(4) G. Östergren, *Astral Rays in normal and chemically disturbed mitoses of higher plants* (*Rapp. et Comm. VIIIe Congr. intern. Botanique*, Paris, Sect. 9, 15, 1954).

(5) A. Koopmans, *Naturwissenschaften*, 44, 1958, p. 66.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'acide gallique et l'acide protocatéchique produits de dégradation des anthocyanes du vin.* Note (*) de M. **Jules Carles** et Mme **Renée Pech**, présentée par M. Raoul Combes.

Tandis que la présence de l'acide shikimique dans le raisin et le moût témoigne de son intervention dans la synthèse des anthocyanes et flavonoïdes, l'acide gallique et l'acide protocatéchique dans le vin qui vieillit sont les témoins de leur dégradation.

Il est assez remarquable de constater que les anthocyanes du vin rouge et les flavonoïdes du vin blanc et du vin rouge ont leur noyau secondaire toujours di- ou trihydroxylé, jamais monohydroxylé : on n'y trouve jamais de pélargonidol, mais du cyanidol et du poeonidol dihydroxylés, du delphinidol, du pétunidol et du malvidol trihydroxylés. Les catéchines et les flavonols présentent la même particularité : pas de kaempférol, mais du quercétol et du myricétol; les chalcones elles-mêmes que nous avons trouvées sont différentes des chalcones monohydroxylées du Dahlia.

Les substances trihydroxylées sont ordinairement plus abondantes que les dihydroxylées. Ainsi, par exemple, dans le produit de deux cépages qui forment la base de deux vins du Sud-Ouest, la Négrette pour le Villaudric et le Tannat pour le Madiran, plus de 90 % des anthocyanes sont trihydroxylées et les deux-tiers, ou même davantage, constitués par le malvidol.

Teneur moyenne en pour-cent du total.

	Delphinidol.	Pétunidol.	Malvidol.	Cyanidol.	Poeonidol.
Négrette..........	10,05	10,1	72	5,8	2
Tannat...........	15,2	10,5	65,1	6,5	2,6

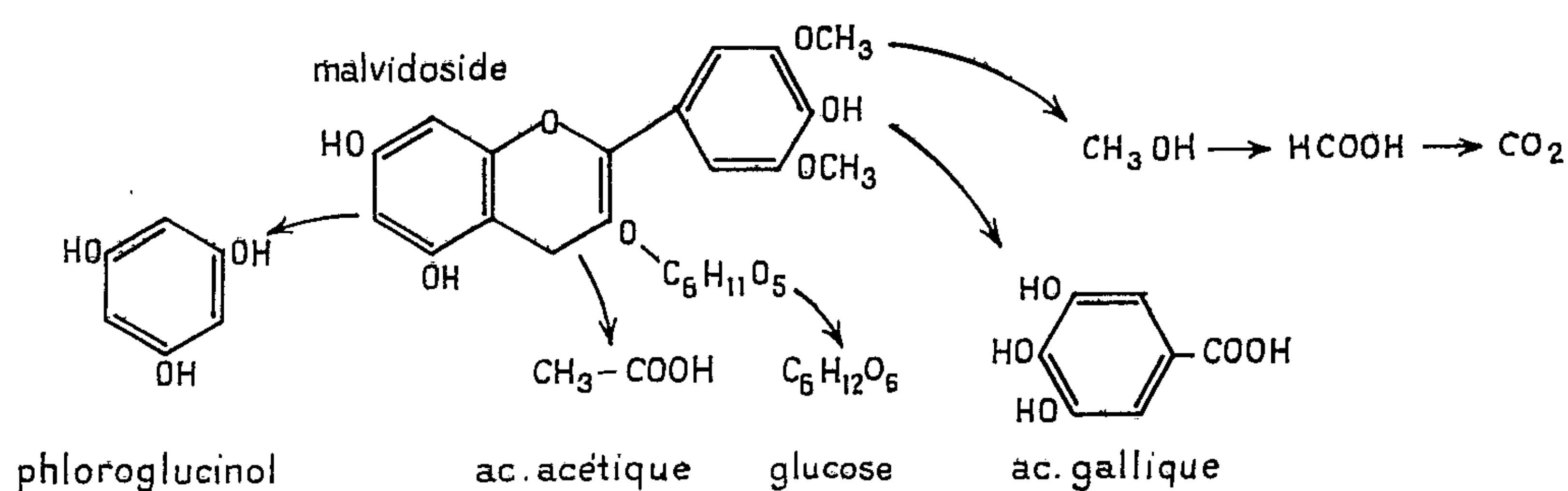
Cette absence de flavonoïdes monohydroxylés peut confirmer l'hypothèse suivant laquelle le premier flavonoïde formé par les plantes serait dihydroxylé sur le noyau secondaire et s'orienterait soit vers la réduction d'un des deux hydroxyles, soit, comme c'est le cas pour la Vigne, vers la formation d'un troisième ([1]). Cette hypothèse de Robinson communément admise, donne une importance centrale à l'acide dihydroxy-3'.4'-cinnamique, l'acide caféique, que nous avons d'ailleurs toujours trouvé dans le vin à l'état libre. Il s'y trouve aussi sous une autre forme, en combinaison avec l'acide quinique pour former l'acide chlorogénique.

L'acide quinique est toujours présent dans le vin, aussi bien que dans le raisin, tandis que l'acide shikimique, toujours trouvé dans le raisin et le moût, disparaît assez vite du vin, pendant qu'apparaît l'acide gallique toujours absent jusque là.

L'origine des anthocyanes a été souvent étudiée ([2]) et l'acide shikimique dont nous avons signalé l'existence dans le vin nouveau ([3]) confirmerait

l'hypothèse couramment admise ([1]) de son intervention dans la série des corps qui conduit à la biogenèse des flavonoïdes et des anthocyanes. Cependant, l'acide quinique, sans aucune double liaison dans son cycle, représenterait une voie de garage, peut-être même un terme de dégradation plutôt gênant; l'acide chlorogénique n'est sans doute qu'une manière pour la vigne de se débarasser de l'acide quinique : nous l'avons régulièrement trouvé dans les vins, aussi bien rouges que blancs.

La dégradation des anthocyanes est assez peu connue; elle est d'autant plus difficile à suivre que leur chromatographie facile, au début, le devient de moins en moins dans le vin qui vieillit. A défaut des anthocyanes, nous avons cependant pu mettre en évidence dans les vins des substances qui proviennent de leur dégradation.



Le malvidoside et ses produits de dégradation.

Le plus important des composés anthocyaniques du vin rouge est, comme nous venons de le voir, le malvidoside formé par l'union d'une ou même de deux molécules de glucose avec le malvidol qui est un anthocyanidol à trois hydroxyles sur le noyau C dont deux sont substitués par des méthoxyles.

Sa dégradation par les bactéries fournit d'abord du glucose qu'utilise peut-être déjà la fermentation, et le malvidoside perd de sa solubilité en devenant malvidol.

Les fonctions méthoxyles fournissent suivant leur degré d'oxydation soit de l'alcool méthylique, soit de l'acide formique, soit du gaz carbonique.

L'hétérocycle central est ensuite la partie la plus fragile. Après la rupture du pont oxygène, la séparation se fait sans doute au point où s'est fait la soudure lors de la synthèse. Nous retournons ainsi au phloroglucinol, dont le sort n'a pas été étudié, et à un acide trihydroxycinnamique, qui serait l'acide sinapique s'il avait conservé jusque là ses deux méthoxyles. La dégradation continue par une β-oxydation qui donne naissance à une molécule d'acide acétique et à une molécule d'acide gallique, qui pourrait être de l'acide syringique si les deux méthoxyles subsistaient encore.

Ainsi donc, de tous les corps produits par la dégradation du malvidoside, le seul que nous puissions discerner avec assez de précision est l'acide

gallique. Le fait que nous n'ayons pu mettre en évidence ni l'acide sinapique, ni l'acide syringique, ni l'acide trihydroxycinnamique montre que le passage du malvidol à l'acide gallique est relativement beaucoup plus rapide et facile que l'attaque de l'acide gallique ou même du malvidol.

Tandis que le malvidol, ainsi que le pétunidol et le delphinidol, sans oublier les autres flavonoïdes trihydroxylés, évoluent vers l'acide gallique, les anthocyanes dihydroxylées évoluent de la même manière vers l'acide protocatéchique. Nous n'avons pu mettre cet acide en évidence que dans un certain nombre des vins que nous avons étudiés. Cette rareté relative provient de la moindre abondance dans le vin des corps dihydroxylés, mais aussi du fait que les bactéries susceptibles de rompre le noyau benzénique le font plus facilement entre les deux hydroxyles voisins de l'acide protocatéchique.

Cet ensemble, trouvé dans le vin, d'acides organiques aromatiques paraît se rapporter aux anthocyanes et flavonoïdes, et leur présence est justifiée par les hypothèses suivant lesquelles ces corps se formeraient en passant par l'acide shikimique et l'acide caféique, tandis qu'ils se dégraderaient en passant par l'acide gallique ou l'acide protocatéchique.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) R. Robinson, *Nature*, 137, 1936, p. 172; T. R. Seshadri, *Ann. Rev. Biochem.*, 20, 1951, p. 487.

(2) P. Ribéreau-Gayon, *Recherches sur les anthocyanes des végétaux. Application au genre Vitis.* Libr. Gén. de l'Enseign., 1959.

(3) J. Carles et M. Lamazou-Bedbeder, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2181.

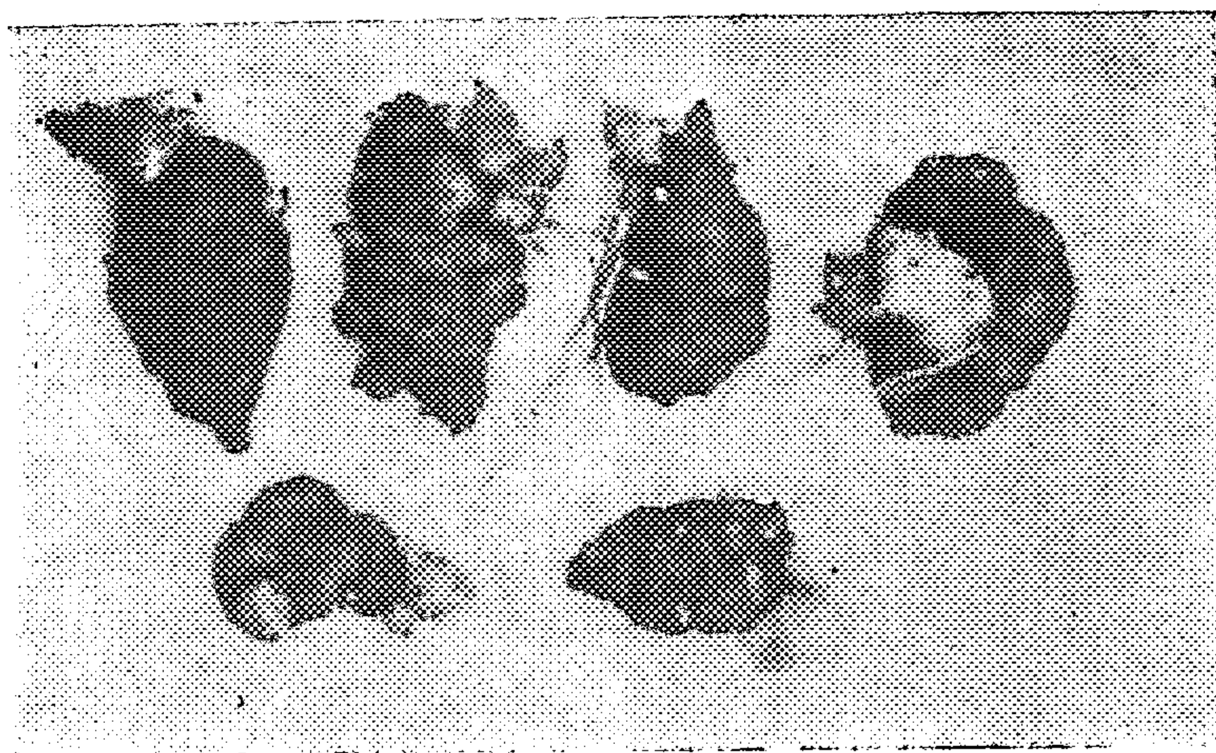
(4) J. E. Watkin, E. W. Underhill et A. C. Neish, *Canad. J. Biochem.*, 35, 1957, p. 229.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Institut Catholique, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Formation et débourrement de nouveaux tubercules axillaires sur les tubercules mères de Topinambour et phénomènes accompagnant les degrés de levée de dormance de ces plantes.* Note de M. Pawel Hanower, présentée par M. Raoul Combes.

Les Topinambours récoltés en novembre sont dormants. Une levée partielle de dormance a lieu en trois semaines, au tiède et à l'humidité, limitée à la formation de pousses courtes et aussitôt tubérisées, consommant le fructose libre des tubercules mères. Divers traitements lèvent partiellement la dormance secondaire de ces nouveaux tubercules.

Les tubercules de Topinambour récoltés en automne ne peuvent reprendre leur cycle végétatif avant un certain temps de repos hivernal. Pendant ce repos, les tubercules subissent de notables transformations internes. Au cours de nos travaux antérieurs et actuellement en cours, sur les Topinambours, nous avons pu enregistrer les profondes évolutions subies par les glucides de Topinambours conservés dans différentes conditions de température et d'humidité, sans que les tubercules accusent de changements externes. Mais dans certaines conditions, les transformations deviennent morphologiquement apparentes sans que les tubercules reprennent, pour cela, leur cycle végétatif normal. Voici ces changements :



Les tubercules de Topinambour « Patate Vilmorin » récoltés en novembre 1959, ont été placés dans des pots contenant, soit du sable, soit de la terre. Ces pots ont été maintenus à une température de 18° (± 2°) dans une serre. Les plantes ont été arrosées régulièrement. Dans ces conditions de température et d'humidité, ces tubercules ont, en deux semaines, bourgeonné à partir de primordia de bourgeons de la plus grande partie de la surface. Au bout de trois semaines, les bourgeons mesu-

raient 1 cm environ. Cependant, ces bourgeons ne se transformaient pas en tiges, mais devenaient de petits tubercules. Leur aspect, le 18 janvier 1960, c'est-à-dire trois semaines après la mise en pots, est représenté par la photographie ci-jointe, où les nouveaux tubercules formés se distinguent par leur teinte plus claire.

Nous avons examiné les glucides dans les organes subissant ces transformations :

Les chromatogrammes des extraits glucidiques des tubercules mères et de ces petits tubercules axillaires démontrent une composition semblable dans les deux cas, sauf en ce qui concerne les réducteurs; les deux extraits contiennent toute la série des polymères qui commencent par l'inuline sur la ligne de départ et finissent par le saccharose. Quant aux réducteurs, seul le fructose a pu être décelé dans les tubercules mères, à l'exclusion du glucose. Au contraire, dans les nouveaux tubercules, on a pu mettre en évidence du glucose mais non pas du fructose. Tout comme au moment du bourgeonnement et de la croissance des tiges, le fructose formé dans les tubercules mères est consommé activement au fur et à mesure de la production des nouveaux tissus ([1]).

L'hydrolyse acide totale du contenu glucidique donne dans les deux cas du glucose et du fructose.

Ces nouveaux tubercules grossissent de plus en plus en se gorgeant des substances mises à leur disposition par les tubercules mères. Ils peuvent parvenir jusqu'à la grandeur des tubercules normaux, quoique de formes différentes de celles des tubercules mères. Dans ces conditions, ils ne donnent pas de tiges normalement en restant simplement dans le sol à température allant de 18 à 30° même pendant un an.

Nous sommes arrivés à faire produire des tiges par ces nouveaux tubercules, en employant les procédés suivants :

1. En transférant ces tubercules mères avec les nouveaux tubercules à la température 35° (la température de 25° s'est révélée insuffisante pour provoquer ce résultat).

2. En sectionnant, trois mois après la récolte, un certain nombre de ces nouveaux tubercules à leurs bases et en les remettant dans des pots, après avoir séparé ainsi les nouveaux tubercules des tubercules mères.

3. En découpant sur un certain nombre de tubercules mères de petits fragments d'environ 2 g tout en laissant les nouveaux tubercules sur ces derniers.

4. En arrosant un lot de ces tubercules mères, portant leurs petits tubercules, avec des solutions de glucose, de fructose ou de saccharose à 1 %.

Au bout de trois à quatre semaines, la moitié des plantes soumises à chacun des traitements énumérés ci-dessus, s'étaient mises à pousser et à s'allonger. Le débourrement n'a généralement pas été normal. Beaucoup de plantes, au lieu de donner des tiges, ont formé des bouquets de grandes

feuilles. Certaines plantes ont donné des tiges et des bouquets de feuilles. Ce n'est que plus tard que les bouquets foliaires se sont développés en tiges.

D'une manière générale, les tiges, au début, ont manifesté une absence de géotropisme en rampant à ras de terre. Ce n'est qu'après un certain temps qu'elles se sont dressées.

Les plantes qui ont donné à la fois des tiges et des bouquets foliaires sont celles qui ont été soumises au traitement n° 3.

Seuls ont démarré et poussé normalement les tubercules de Topinambour préalablement mis au froid, à la température de 5° pour une durée de 12 jours. Ceux-là n'ont pas produit de nouveaux tubercules axillaires.

Ces phénomènes sont à rapprocher des levées partielles de dormance mais non des brachyblastie qu'on observe, par exemple à partir de graines d'arbres fruitiers à noyaux, non traitées par le froid, et qui finissent pourtant par germer au tiède en donnant des pousses feuillées, mais qui demeurent en rosettes [2], [3]. Ils permettront d'étendre à un tout autre matériel les recherches sur la dormance, aussi bien que sur la tubérisation.

[1] P. Hanower, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1228.
[2] P. Chouard, *Annual Review of Plant Physiology*, 11, 1960, p. 191-238.
[3] L. V. Barton, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 27, 1955, p. 311.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la réaction des tissus sur l'assimilation de la silice par le Blé.* Note (*) de Mlle **Liliane Delmas**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'étude simultanée du pH, de la silice mobile et totale de jeunes épis de Blé nous a permis de mettre en évidence la corrélation entre la réaction des tissus et les taux de ces deux formes de silice chez ces organes ([1]).

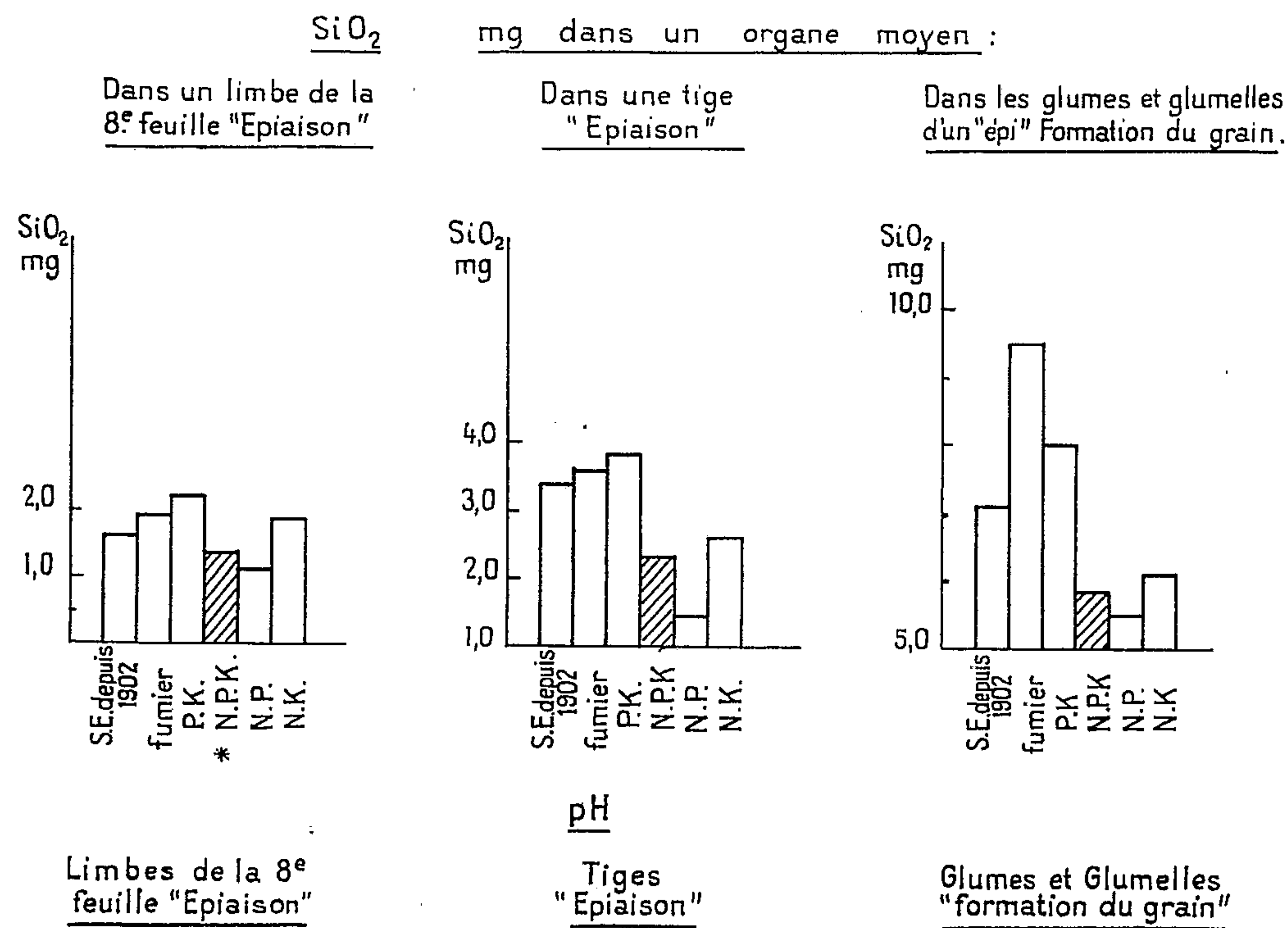
Or, au cours de la végétation de 1957, nous avons étudié l'évolution de la silice totale dans différents organes végétatifs de plants de Blé récoltés sur les parcelles du champ d'expériences de la Station Agronomique de Grignon. Deux groupes de valeurs se distinguent : les plants recevant une fumure azotée minérale (récoltés sur parcelles « N. P. K. », « N. P. » et « N. K. ») sont nettement plus pauvres en SiO_2 que ceux déficients en azote (récoltés sur parcelles « P. K. » et « Sans engrais depuis 1902 ») ou recevant du fumier. Cet antagonisme apparent de l'azote à l'égard de l'absorption de SiO_2 a déjà été mis en évidence, en particulier sur des pailles provenant du même champ ([2]). Les plants « N. P. », sans engrais potassique, se caractérisent en général par leur faible teneur en SiO_2 et ceux ne recevant pas d'engrais phosphaté (« N. K. ») par des valeurs de SiO_2 souvent intermédiaires entre celles des deux groupes lorsqu'elles sont considérées dans un organe moyen et non par gramme de matière sèche.

Par ailleurs, au cours de la végétation de 1960, nous avons étudié le pH de différents organes de Blé récolté sur les mêmes parcelles. Ces mesures, effectuées sur les tissus pulvérisés dans l'eau, ne peuvent donner qu'une indication sur la réaction des milieux cellulaires du végétal intact. Elles se répartissent cependant selon les deux groupes déjà mentionnés avec les valeurs de pH les plus élevées quand il y a apport d'engrais azoté minéral. Les plants « N. K. » se caractérisent à nouveau par des valeurs intermédiaires entre celles des deux groupes.

Donc, si nous comparons les valeurs de SiO_2 totale et celles des pH, nous pouvons mettre en évidence, comme pour les épis, les plus fortes valeurs de SiO_2 chez les plants à faible pH (« P. K. » en particulier) et les plus faibles chez ceux à pH plus élevés (« N. P. » en particulier). Cette étroite relation entre la réaction du tissu étudié et sa teneur en SiO_2 se trouve vérifiée dans l'allure générale de l'évolution de ces valeurs chez les limbes et les tiges. Il n'en est plus de même pour les grains, rachis et glumes : dès le début de la formation du grain, survient une profonde perturbation dans les deux groupes de valeurs des pH.

Bien que cette comparaison concerne les résultats des végétations de deux années différentes, elle illustre cependant l'hypothèse déjà exposée de l'enrichissement en SiO_2 des tissus en fonction de l'abaissement de leur pH pendant la période d'intenses besoins nutritifs du végétal.

Or les études effectuées sur l'assimilation de la silice par les végétaux conduisent à des conclusions parfois opposées selon les auteurs, à des faits imprévisibles ou difficiles à interpréter. Il apparaît alors indispensable, lors de toute recherche sur la silice, d'étudier simultanément la réaction



* *Le blé des parcelles "N.P.K.", disposant de l'alimentation la mieux équilibrée est pris pour référence*

des tissus. D'après nos résultats, pour une espèce donnée, le mode de nutrition du végétal influe sur l'assimilation de la silice dans la mesure où il entraîne une modification du pH cellulaire. Mais il ne semble pas qu'on puisse invoquer une action directement antagoniste ou synergique d'un élément donné sur SiO_2. Par exemple, nous n'avions trouvé aucune

différence dans l'absorption de SiO_2 par de jeunes plantules de Blé cultivées sur milieu artificiel en présence de silicate de sodium avec ou sans nitrate d'ammonium. La présence d'azote dans le milieu nutritif n'avait nullement entravé l'assimilation de la silice, contrairement à nos observations lors de conditions de végétations naturelles et seuls les pH de ces plantules auraient permis d'interpréter cette expérience. De même, la tendance à l'acidification des plants déficients en phosphore permet d'expliquer que certains auteurs (3) aient mis en évidence un gain de silice semblant subvenir aux besoins du végétal en phosphore.

Le métabolisme de la silice se révèle donc étroitement dépendant du milieu intérieur de la cellule, lié en particulier à toute modification de la balance acidobasique au sein du végétal. Les recherches sur les systèmes tampons et notamment sur les équilibres acides organiques libres-acides organiques salifiés doivent permettre non seulement d'interpréter les variations de pH observées, résultant des déséquilibres de nutrition offerts par le champ d'expériences de Grignon, mais aussi de prévoir l'absorption de SiO_2 dans le cas d'une alimentation déterminée du végétal.

(*) Séance du 14 novembre 1960.
(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2402.
(2) M. COPPENET, G. DUCET, J. GUÉRILLOT et E. KAHANE, *Ann. Agr.*, 17, 1947, p. 564.
(3) *Voir* L. ROTHBUHR et F. SCOTT, *Biochem. J.*, 65, 1957, p. 241 et bibliographie.

(*Laboratoire de Chimie, École nationale d'Agriculture de Grignon, Seine-et-Oise.*)

ZOOLOGIE. — *Quelques observations concernant le cycle de développement chez la Mygale maçonne* Nemesia cæmentaria *Latr.* (Mygalomorpha). Note (*) de M. **Harro Buchli**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Bien que de nombreuses publications sur la systématique des *Nemesia* (famille *Ctenizidæ*) et sur l'architecture de leur terrier aient paru, on connaît peu de choses sur leur biologie et leur comportement. Dans les proches environs de Banyuls-sur-Mer se trouvent trois espèces, *Nemesia simoni*, *Nemesia dubia* et *Nemesia cæmentaria*. La dernière se laisse facilement élever dans des terrariums et même dans des terriers en plâtre au laboratoire. Ici, comme dans la nature, l'Araignée habite un terrier qui est fermé vers l'extérieur par une trappe tronconique possédant une charnière en soie au bord supérieur et se fermant par son propre poids.

Nous avons observé que *Nemesia cæmentaria* subit une estivation partant de la fin du mois de juin et se terminant avec les premières pluies automnales, en septembre ou octobre. Pendant cette estivation, la trappe est bloquée de l'intérieur par une collerette de soie qui en soude le bord à la paroi du terrier. Les femelles adultes et les jeunes ayant construit leur propre terrier pratiquent ce blocage de la trappe et estivent.

Au début du mois de juillet, les femelles adultes pondent entre 30 et 60 œufs et la progéniture éclôt vers la fin de ce mois.

Nous ignorons encore si les jeunes subissent une ou deux mues avant de sortir du cocon.

En supposant qu'une première mue ait lieu dans le cocon, les jeunes se trouvent déjà au 3e ou au 4e stade en août, sans que l'estivation soit terminée, donc sans que la femelle leur ait donné de la nourriture.

Les jeunes s'arrêtent aux 3e et 4e stades jusqu'à ce que l'estivation soit terminée et que leur mère puisse les alimenter. Ces jeunes peuvent atteindre les stades 6 et 7 en novembre ou décembre et le stade 8 en avril ou mai. Mais le nombre de jeunes des stades 6 à 8 cohabitant encore avec leur mère est généralement très réduit.

Les uns après les autres, les jeunes quittent le terrier maternel au cours de l'hiver pour aller creuser leur propre petit terrier pourvu d'une trappe. Mais il n'est pas exclu que le nombre diminue pendant l'estivation et au début de l'automne en raison du cannibalisme auquel succombent les individus les plus faibles.

Les stades 3 et 4 peuvent cependant durer bien plus longtemps. Lorsque la trappe a été arrachée par un glissement de terre ou une autre cause, la femelle obstrue l'entrée avec un épais bouchon de terre et reste inactive pendant plusieurs semaines ou même des mois. La même chose se produit

au laboratoire lorsqu'on dérange et effraie l'Araignée en soulevant plusieurs fois la trappe.

C'est ainsi que nous avons trouvé, dans la nature et au laboratoire, des femelles vivant avec plus de 40 jeunes appartenant aux stades 3 et 4, sept mois encore après l'éclosion, dans le terrier bouché. Six à sept mois de jeûne ne semblent nuire ni aux petites *Nemesia*, ni à leur mère.

Supposant que la longueur du fémur (de la dernière patte gauche) et la longueur et largeur du céphalothorax ne changent pas à l'intérieur d'un même stade, et ayant mesuré environ 150 animaux, nous trouvons jusqu'ici sept catégories de jeunes montrant des dimensions assez régulières. Si la première mue se fait dans le cocon, il y aurait donc en tout huit stades avant l'état adulte. Le nombre de ces stades doit cependant être vérifié sur une plus grande quantité de jeunes et, avant tout, par l'observation directe d'animaux marqués, ce qui est possible dans nos nids en plâtre à paroi de verre.

Dépendant des conditions extérieures (humidité, température et surtout alimentation), ces stades semblent être accomplis en un ou deux ans, ou même plus.

D'après leurs dimensions, les mâles que nous capturons dans la nature ou obtenons dans nos élevages, deviennent généralement adultes au 9e stade, et plus rarement au 10e. Lorsqu'ils sont « juvéniles », ces mâles mènent la même vie que les femelles. Ayant quitté le terrier maternel, les mâles juvéniles qui ne se distinguent morphologiquement pas encore des jeunes femelles, creusent leur propre terrier et construisent une trappe.

Quand ils se trouvent à la fin du 8e stade, ils bouchent l'entrée de leur terrier et se transforment pendant l'estivation par une dernière mue en mâles adultes. Ces derniers se distinguent facilement des femelles par la forme des pédipalpes, l'organe d'accouplement, et par le céphalothorax plus arrondi et plus velu que celui des femelles. Enfin leur opisthosoma est bien plus petit et les pattes plus longues par rapport au corps entier que chez les femelles.

Dans les élevages, au laboratoire, les mâles adultes apparaissent à partir du début de septembre. Ils quittent alors leur terrier et mènent une vie errante. La dernière mue diminue les géotropisme et thigmotropisme, car, si auparavant ils s'enterraient automatiquement chaque fois qu'on les extrayaient de leur terrier pour les placer dans un autre terrarium, ils ne creusent plus du tout la terre à l'état adulte. Pendant le jour, ils se cachent sous des pierres et, pendant la nuit, ils semblent aller à la recherche de femelles.

Fait intéressant, les mâles que nous gardons actuellement dans des terrariums pour assister à l'accouplement et connaître leur longévité, n'acceptent plus de nourriture. Les Grillons, Fourmis et petits Coléoptères que les mâles chassent avidement quand ils sont jeunes et quand ils vivent dans des

terriers, ne suscitent aucun intérêt chez les mâles adultes. Il est donc possible que le stade d'adulte soit éphémère et que le mâle disparaisse après la saison d'accouplement ainsi qu'on l'observe chez beaucoup d'autres espèces [Millot (1), Berland (2)].

Les femelles ne semblent être adultes qu'à partir du stade 10. Mais il y a certainement des mues postnuptiales, puisque nous avons observé la régénération de pattes perdues chez de très grandes et apparemment vieilles femelles. Les femelles grandissent vraisemblablement pendant toute leur vie et subissent des mues de temps en temps car leur taille varie beaucoup.

Si, dans les meilleures conditions, les mâles peuvent atteindre le stade adulte en un an, les femelles nous paraissent se développer plus lentement et n'atteindre le premier stade nuptial, c'est-à-dire le 10e, qu'après deux ans.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) J. Millot, *Ordre des Aranéides*, in Grassé, *Traité de Zool.*, VI, Masson, Paris, 1949.

(2) L. Berland, *Les Arachnides*, Lechevalier, Paris, 1932.

(*Laboratoire Arago, Banyuls-sur-mer, Pyrénées-Orientales.*)

CYTOLOGIE. — *Études sur la structure inframicroscopique du cinétoplaste chez* Leishmania tropica. Note (*) de M. **Chandra K. Pyne**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le cinétoplaste ou cinétonucleus est un organite limité aux Flagellés de la famille des Trypanosomidæ et de la famille des Bodonidæ (*Cryptobia*, *Bodo*, etc.). Il est situé près du cinétosome ou blépharoplaste et, par conséquent, est assez souvent confondu avec l'appareil parabasal ou appareil de Golgi, aujourd'hui encore, bien que la différence dans leur ultrastructure soit nettement démontré à l'aide de la microscopie électronique.

Le cinétoplaste de *L. tropica* a fondamentalement la forme d'un disque, 1,2 μ de diamètre et 0,5 μ de hauteur en moyenne. A l'intérieur, le cinétoplaste contient, près de la membrane cinétoplastique du côté du cinétosome, un disque constitué par des fibrilles osmiophiles, qui apparaît en général comme une bande striée dans les coupes transversales du cinétoplaste (*fig.* 1-4). Quelques micrographies électroniques donnent l'impression que ces fibrilles sont constituées par de fins granules réunis par un mince filament. La même structure a été trouvée chez *Leishmania donovani* par Chang (1956) ([1]) (qui l'a interprétée à tort comme une partie du blépharoplaste) et par Pyne et Chakraborty (1958) ([2]), et chez *Trypanosoma equiperdum* par Anderson, Saxe et Beams (1956) ([3]). Outre ce disque, le cinétoplaste du *L. tropica* montre quelques minces doubles membranes osmiophiles, fermées à leurs extrémités, qui représentent évidemment des coupes de plis aplatis. Dans quelques coupes du cinétoplaste, on peut voir entre ces doubles membranes quelques structures rondes et homogènes, d'environ 0,2 μ de diamètre, qui sont des images de surface de ces plis (*fig.* 1, S). Parmi ces plis, il en est quelques-uns en tubules avec une mince paroi osmiophile. Les plis-cloisons, ainsi que les tubules sont parfois en relation avec la membrane cinétoplastique et vraisemblablement proviennent de cette dernière. Ni ces plis-cloisons, ni ces tubules n'ont été décrits chez *L. donovani* ou chez *T. equiperdum*.

EXPLICATIONS DES PLANCHES.

CS, cinétosome; CP, cinétoplaste; EC, évagination cinétoplastique, FC, formation concentrique; G, appareil de Golgi; F, flagelle; S, image d'une saillie du cinétoplaste.

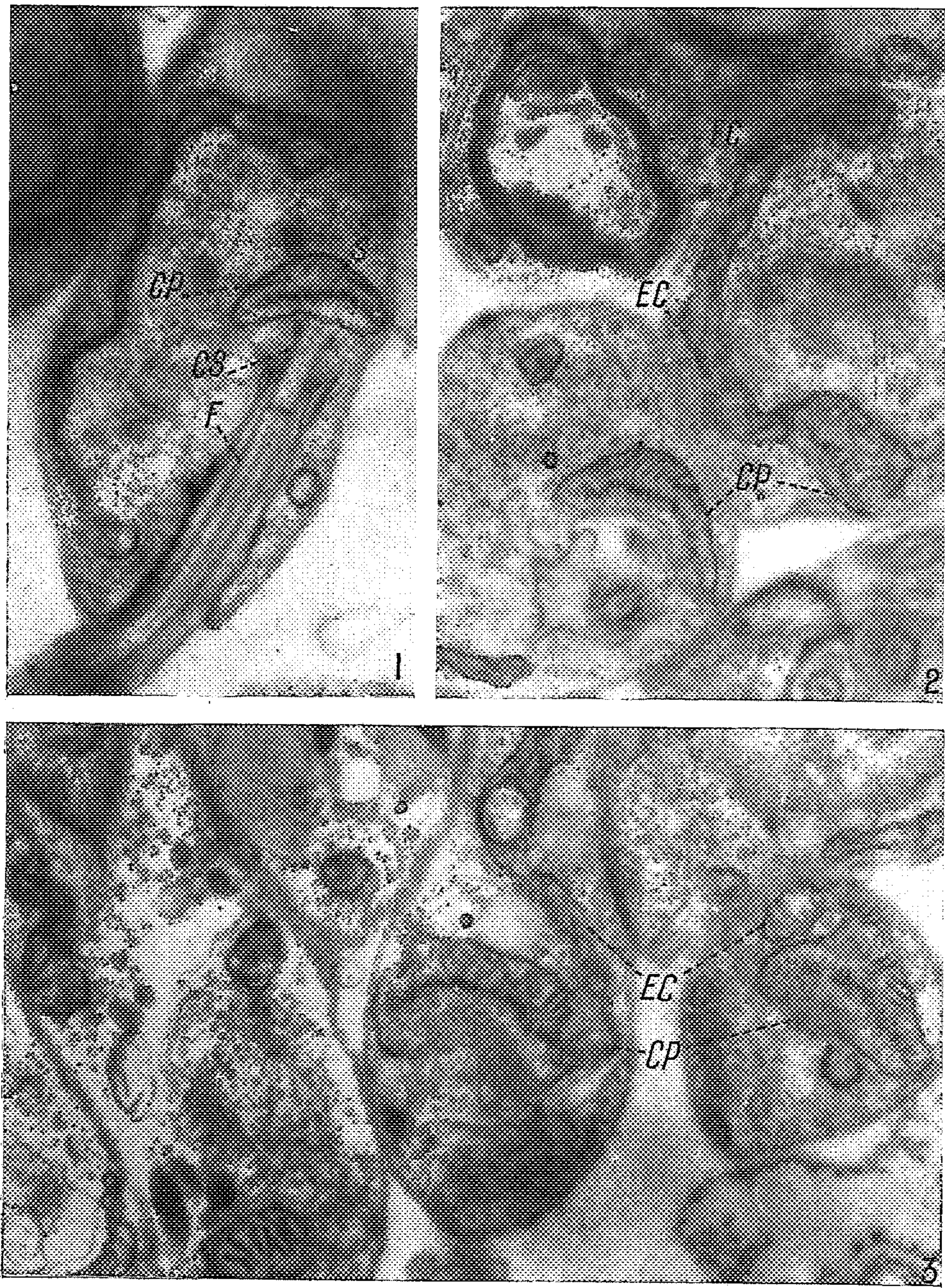
Planche I.

Fig. 1. — Coupe d'un Protozoaire montrant le flagelle, le cinétoplaste et le cinétosome (G × 30 000).

Fig. 2. — Dans une des cellules on voit une évagination cinétoplastique; dans une autre on voit une formation concentrique (G × 30 000).

Fig. 3. — Les cinétoplastes avec leurs disques et leurs saccules (G × 30 000).

PLANCHE I.




FC
CP
EC
CS
G
4

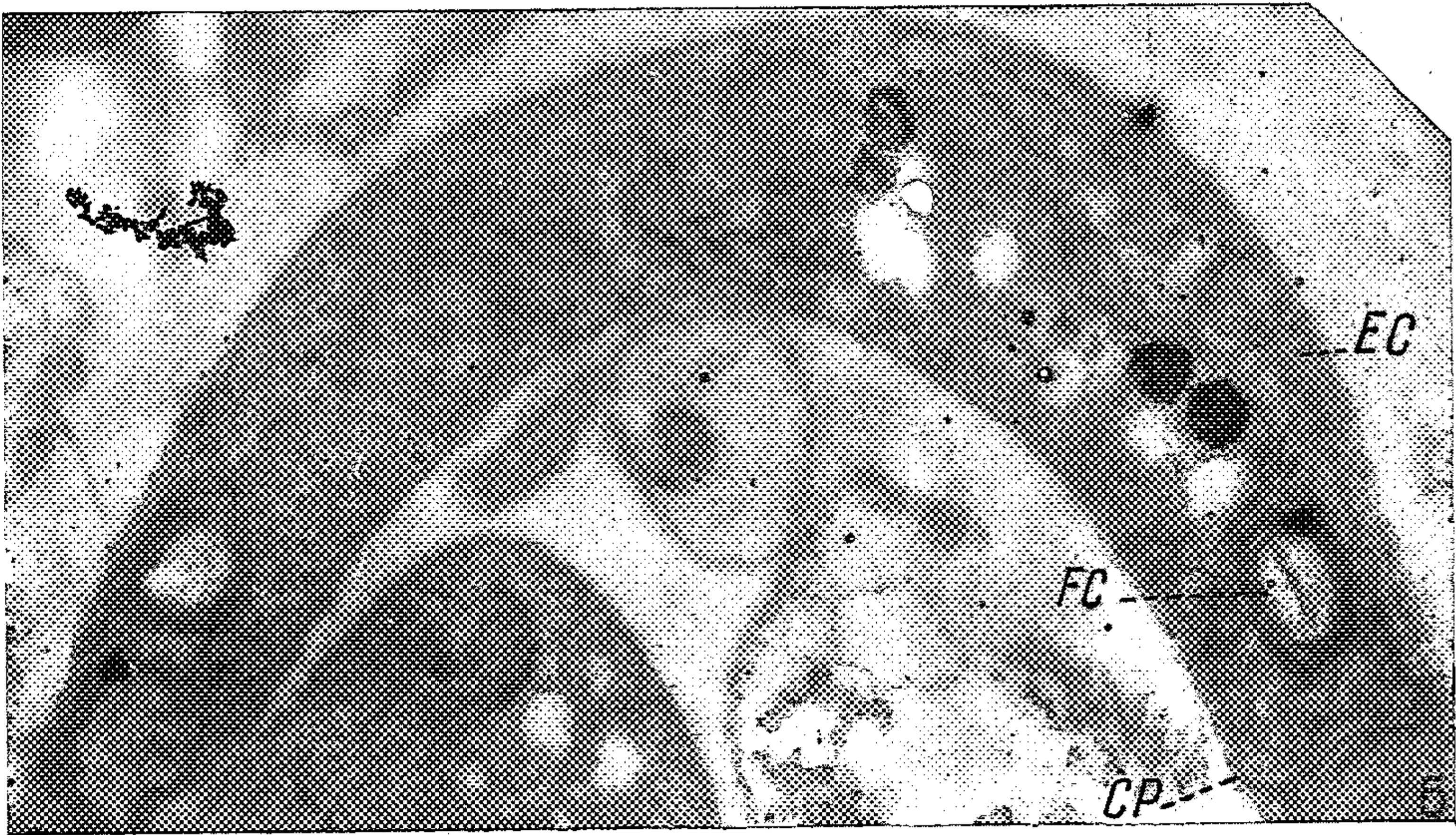

EC
FC
CP
5

PLANCHE II.

Fig. 4. — On voit ici le cinétosome, le cinétoplaste avec une évagination, l'appareil de Golgi, et deux formations concentriques dans la même cellule (G × 30 000).

Fig. 5. — A noter une formation concentrique dans l'évagination cinétoplastique, marquée par une flèche (G × 27 500).

La surface du cinétoplaste chez *L. tropica* peut se prolonger de temps en temps par des évaginations (*fig.* 2-5). Nous ne savons pas si ces évaginations sont constantes mais cela nous paraît bien probable, étant donné la fréquence avec laquelle nous les voyons dans les coupes ultra-minces. Ces évaginations peuvent atteindre des dimensions importantes, elles parviennent assez souvent jusqu'à l'extrémité postérieure de la cellule. Ces évaginations contiennent aussi des saccules et des tubules qui leur donnent un aspect très semblable aux mitochondries. En vérité dans les micrographies électroniques, il est impossible de reconnaître s'il s'agit d'une mitochondrie ou d'une évagination du cinétoplaste (*fig.* 2 et 4). Pourtant dans les Protozoaires vivants, examinés au microscope à contraste de phase, les mitochondries paraissent comme des granules distincts.

Les micrographies électroniques de *L. tropica* montrent une autre structure assez singulière. Ce sont des formations concentriques constituées de doubles membranes (*fig.* 2, pl. I, et pl. II). On en trouve jusqu'à trois sur une coupe, mais il est probable que le Flagellé dans sa totalité en contient davantage. Ces formations peuvent avoir tous les contours possibles, sphérique, ovale, ellipsoïde ou même irrégulier. La longueur maximale observée est de 1,5 μ, la largeur au maximum 1 μ. Chacune de ces formations a un nombre variable de doubles membranes, qui peut aller jusqu'à 10. Chaque membrane a une épaisseur d'environ 40 Å; l'espace entre les deux membranes d'une paire ainsi que celui entre deux paires sont très variables, les membranes étant en réalité ondulées. Dans quelques cas, il y a seulement une double membrane externe et une double membrane interne, tandis que l'espace entre les deux est occupé par des saccules, semblables à ceux rencontrés dans les mitochondries ou dans le cinétoplaste. Le centre de ces structures concentriques peut présenter le même aspect que le reste du cytoplasme, ou peut être plus clair que celui-ci, on peut encore montrer des structures diverses. Dans quelques cas nous avons pu voir que ces structures concentriques peuvent être en relation avec les mitochondries (ou avec les évaginations cinétoplastiques ?) ou bien en contact direct avec le cinétoplaste même (*fig.* 3, pl. II). Dans les deux cas, la membrane mitochondriale ou cinétoplastique constitue la membrane externe de ces structures.

Des formations concentriques comparables à celles que nous avons trouvées dans notre matériel, ont été décrites également dans divers autres matériels. Chez les Protozoaires de telles structures ont été trouvées

chez les Grégarines par Grassé et Théodoridès (1959) ([4]) chez *Plasmodium berghei* par Rudzinska et Trager (1959) ([5]), et par nous chez un autre Flagellé — *Cryptobia helicis* (travaux non publiés). Rudzinska et Trager, par des considérations théoriques, les ont interprétées comme des mitochondries; cela nous paraît bien probable, si l'on considère la métamorphose des mitochondries en structures comparables dans les spermatides d'*Helix pomatia*, décrite par Grassé, Carasso et Favard (1956) ([6]). Mais les formations concentriques chez *P. berghei* ont leur origine dans la « plasma membrane » tandis que, dans notre matériel, elles sont de provenance cinétoplastique ou mitochondriale.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) P. C. Chang, *J. Parasitol.*, 42, 1956, p. 126.
(2) C. K. Pyne et J. Chakraborty, *J. Protozool.*, 5, 1958, p. 264.
(3) A. Anderson, L. H. Saxe et H. W. Beams, *J. Parasitol.*, 42, 1956, p. 11.
(4) P.-P. Grassé et J. Théodoridès, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 12e série, 1, 1959, p. 237.
(5) M. A. Rudzinska et W. Trager, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 632.
(6) P. P. Grassé, N. Carasso et P. Favard, *Ann. Sc. Nat., Zool.*, 11e série, 18, 1956, p. 339.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S. 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

CYTOPHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence d'ultrastructures absorbantes dans l'intestin postérieur des Insectes.* Note (*) de M. **Charles Noirot** et Mme **Cécile Noirot-Timothée**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Dans certaines régions de l'intestin postérieur, les cellules épithéliales ont un cytoplasme « strié » dans la partie apicale, en dessous de l'intima chitineuse. Cet aspect est dû à la présence de nombreux replis membranaires, entre lesquels les mitochondries abondent. Ces structures rappellent celles décrites dans le rein des Vertébrés et les tubes de Malpighi, mais avec une polarité inverse.

Nos recherches sur les Protistes commensaux des Termites nous ont conduits aux observations suivantes sur l'ultrastructure de l'intestin postérieur. Chez l'ouvrier d'*Anoplotermes* aff. *sanctus* Silv., comme chez tous les Termites humivores, le proctodeum est très long. Nos observations portent sur la région terminale : rectum et dilatation qui le précède.

Voici la structure la plus fréquemment observée : L'épithélium est limité vers la lumière intestinale par l'intima épaisse de 0,7 μ, et extérieurement par une basale extrêmement mince. Cet épithélium est formé de *deux couches de cellules* : une couche externe de cellules très aplaties, à noyau assez régulièrement ovoïde, forme une enveloppe continue, dont l'épaisseur varie de 0,1 à 1,5 μ, sauf au niveau des noyaux (*pl.* I). La couche interne est composée de cellules beaucoup plus hautes, renfermant un noyau au contour irrégulier. Alors que la limite entre cellules internes et cellules externes est simple, les cellules de la couche interne s'affrontent entre elles suivant une surface extrêmement contournée (*pl.* I). Mais c'est leur bord apical qui présente les différenciations les plus remarquables. Sous l'intima chitineuse, la membrane se replie irrégulièrement vers l'intérieur, délimitant des compartiments cytoplasmiques plus ou moins digités, où abondent les mitochondries (*pl.* II). L'orientation générale apico-basale de ces replis confère au cytoplasme un aspect strié, déjà perceptible en microscopie optique.

Cette organisation, variable dans le détail (*pl.* II, *fig.* 1 et 2), s'observe aussi bien dans le rectum que dans la dilatation qui le précède; mais dans l'un et l'autre de ces segments intestinaux, il existe des zones d'épithélium banal.

Chez le Grillon domestique (*Acheta domestica* L.); dans la partie qui précède le rectum, l'épithélium intestinal se compose d'une seule couche de cellules (*pl.* III, *fig.* 1), dont l'apex présente, sous l'intima chitineuse, des replis équivalents à ceux que nous venons de signaler chez les Termites (*pl.* III, *fig.* 2). La région opposée beaucoup plus pauvre en mitochondries, est limitée par une basale plus épaisse, et renferme un lacis de membranes doubles, irrégulièrement anastomosées, qui se résolvent par place en un chapelet de petites vésicules (*pl.* IV).

Cet aspect rappelle les images classiques de pinocytose et laisse supposer que ces membranes représentent de fines digitations de la membrane externe.

La limite entre les cellules épithéliales est simple dans la partie moyenne, au niveau du noyau, mais présente des indentations extrêmement complexes aussi bien dans la région apicale que dans la région basale.

Nos images évoquent de façon extrêmement frappante celles du tube contourné du rein des Vertébrés ([1]) et des tubes de Malpighi des Insectes ([2]), ([3]), mais dans ces deux cas, la polarité est inverse, car c'est la *partie basale* de la cellule qui se trouve ainsi compartimentée. La complexité des jonctions intercellulaires s'observe également dans ces mêmes tissus.

Bien que la signification physiologique de cette organisation ne puisse être exactement précisée, ces observations prennent une importance particulière à la lumière des conceptions récentes sur l'excrétion des Insectes [*cf.* revue dans Craig ([4])]. Les travaux de Ramsay ont en effet montré que les tubes de Malpighi excrètent ou laissent diffuser un très grand nombre de substances dont beaucoup sont ensuite réabsorbées par l'intestin postérieur.

Il importe maintenant de préciser si cette spécialisation de l'épithélium proctodéal existe chez tous les Insectes, et en quelles régions de l'intestin postérieur. D'ores et déjà, les données de l'histologie classique peuvent nous donner d'utiles indications. On peut s'attendre à retrouver une organisation comparable au niveau des papilles rectales décrites chez maints Insectes. Chez les Termites, l'aspect histologique du rectum le suggère chez toutes les espèces que nous avons examinées, car il comporte toujours six replis longitudinaux formés de hautes cellules à cytoplasme strié dans sa partie apicale; mais en outre, d'autres régions de l'intestin postérieur peuvent présenter le même aspect histologique; le fait a été signalé par Kovoor ([5]) chez les *Microcerotermes*, et nous l'avons retrouvé chez de nombreux Termitidae.

EXPLICATION DES PLANCHES.

PLANCHE I. — *Anoplotermes*.

L'épithélium de l'intestin postérieur, avant le rectum, comporte deux couches de cellules : sous l'intima chitineuse (*en haut*), grandes cellules à noyau irrégulier, entourées extérieurement de cellules très aplaties à noyau ovoïde. Noter l'aspect de la région apicale des grandes cellules et, *à gauche* de la figure, leur mode d'affrontement. (G × 7 500.)

PLANCHE II. — *Anoplotermes*.

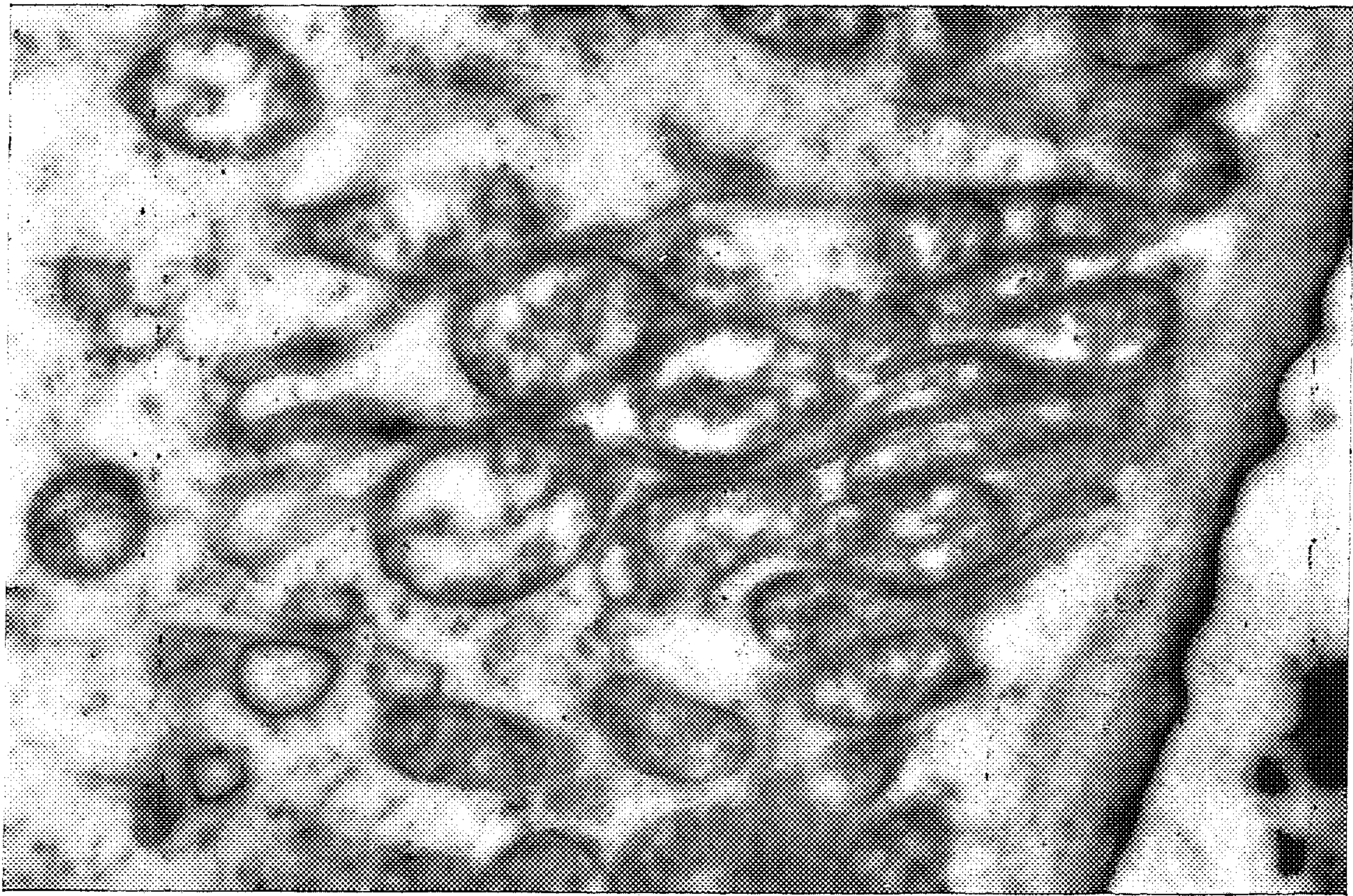
Détail de la partie apicale de l'épithélium proctodéal. Sous l'intima (*à droite*), les replis de la membrane cellulaire délimitent des compartiments riches en mitochondries. Fig. 1 : Dilatation précédant le rectum (même niveau que la planche I); Fig. 2 : Rectum. (G × 30 000.)

PLANCHE I.



PLANCHE II.

1



2

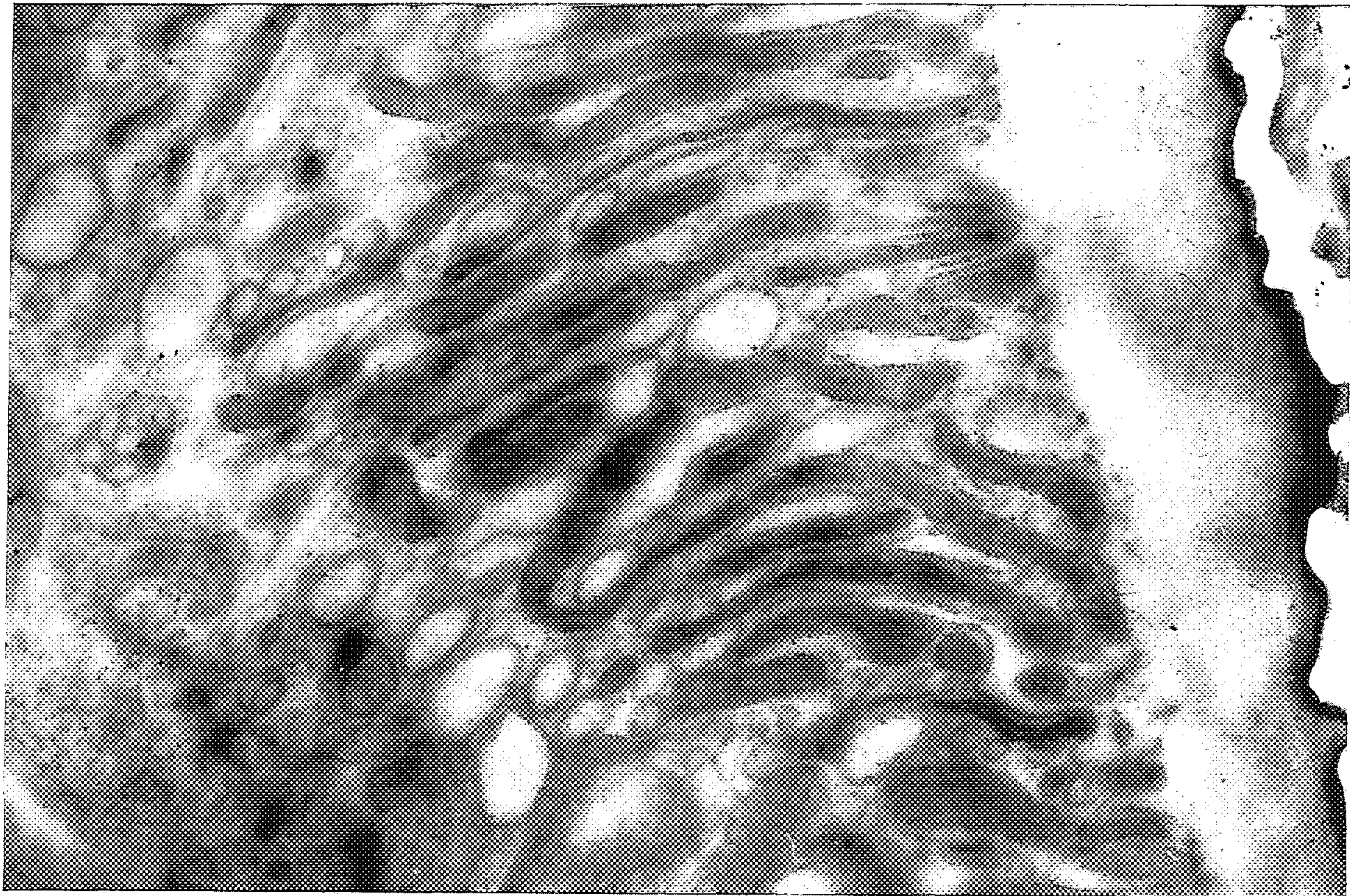
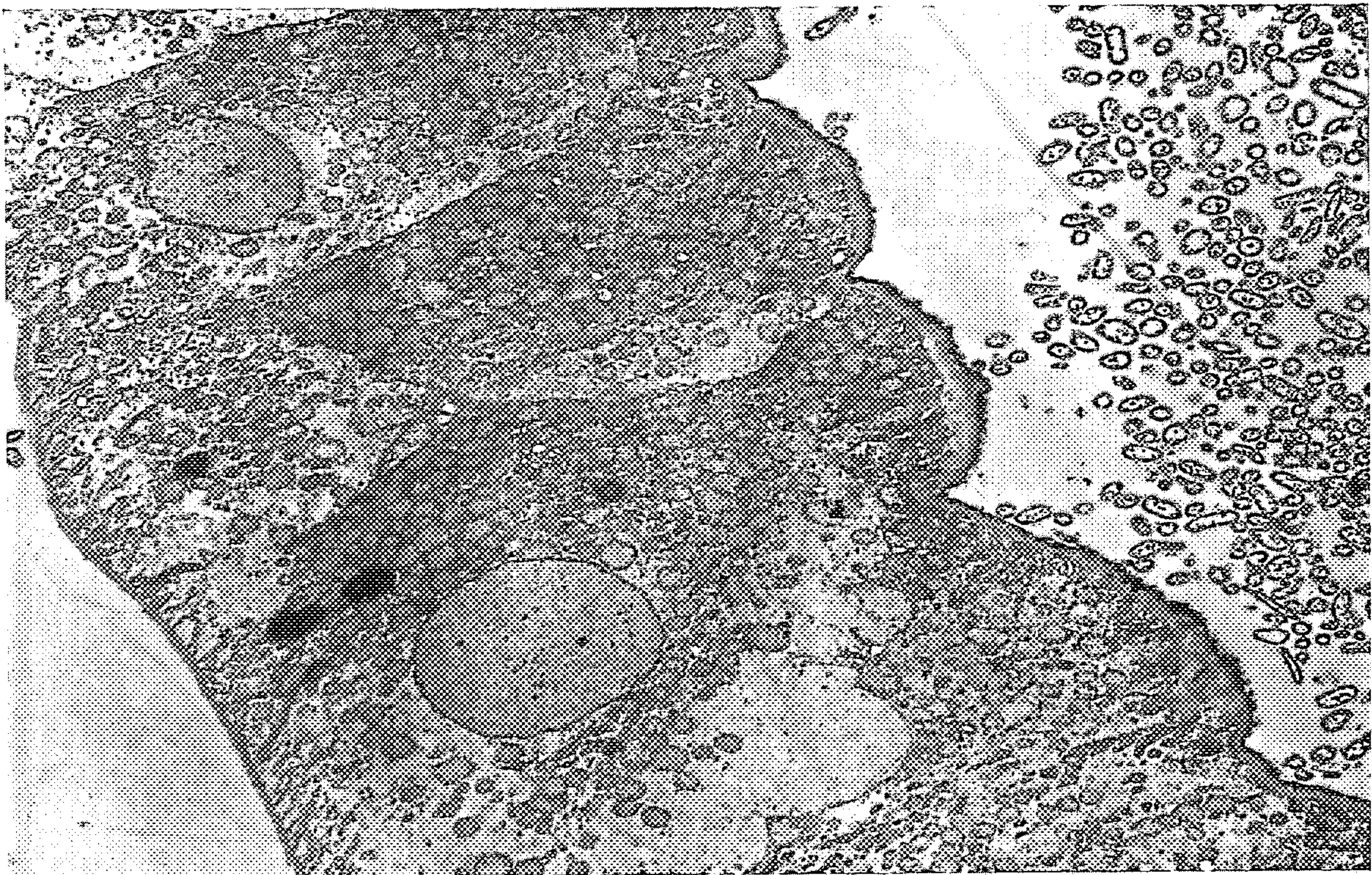
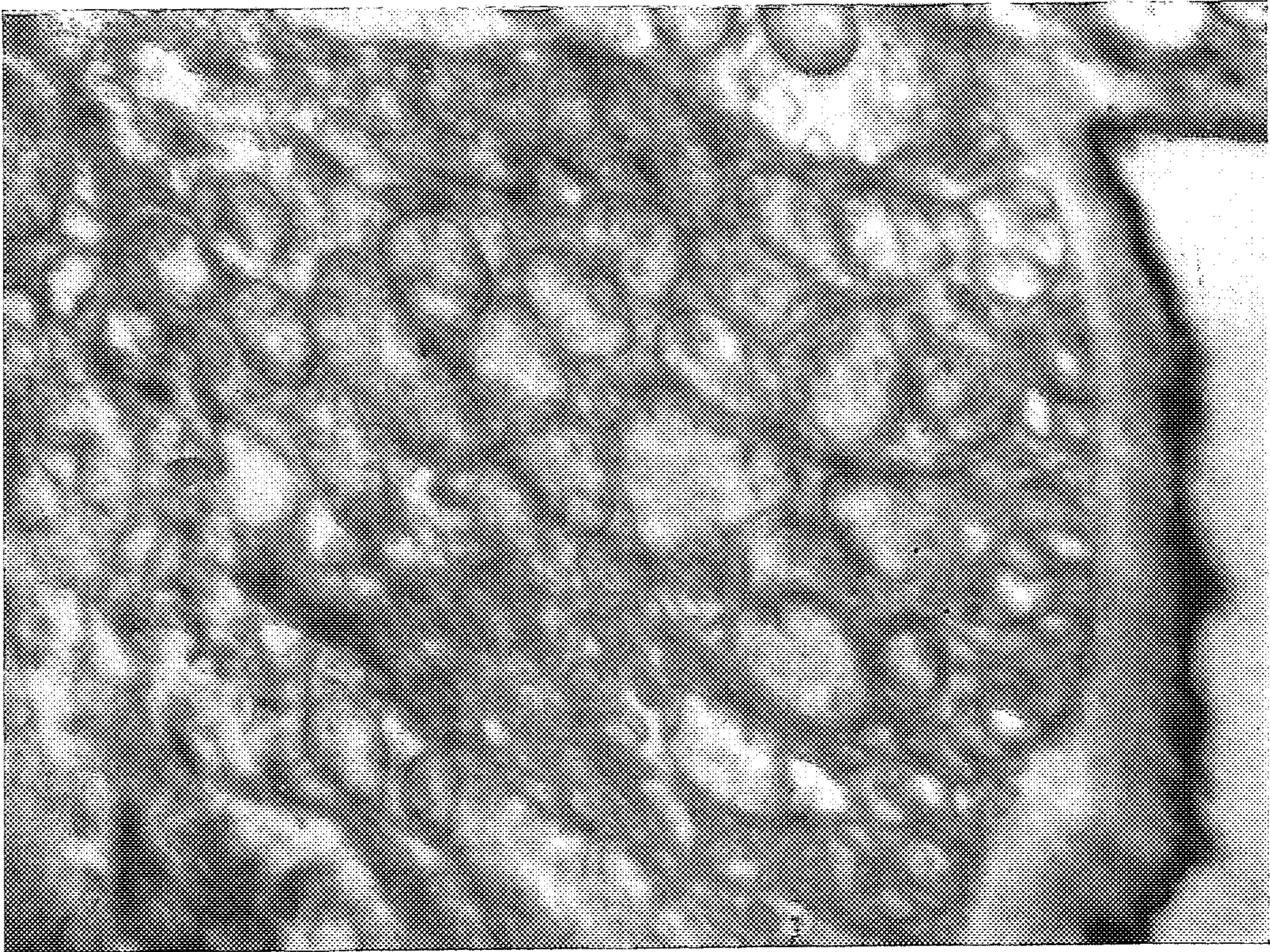


PLANCHE III.



1



2

PLANCHE IV.



PLANCHE III. — *Acheta domestica.*

Fig. 1. — Intestin postérieur avant le rectum. L'épithélium se compose d'une seule couche de cellules dont les faces interne (*à droite*) et externe (*à gauche*) présentent des différenciations membranaires caractéristiques. (G × 3 600.)

Fig. 2. — Détail du pôle apical (ou interne) des cellules épithéliales. On retrouve, comme chez *Anoplotermes*, des replis membranaires et de nombreuses mitochondries. (G × 30 000.)

PLANCHE IV. — *Acheta domestica.*

Détail du pôle basal (ou externe) de l'épithélium proctodéal. La membrane cellulaire émet, dans le cytoplasme, un réseau de digitations qui se résolvent par places en des chapelets de vésicules. Les mitochondries sont rares. Noter, à gauche, la membrane basale. (G × 40 000.)

Fixation à l'acide osmique tamponné suivant Palade.
Microscope électronique, R. C. A. EMU 3 D.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) J. RHODIN, *Intern. Rev. Cytol.*, 7, 1958, p. 485-534.
(2) H. W. BEAMS, T. N. TAHMISIAN et R. L. DEVINE, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 1, 1955, p. 197-202.
(3) A. BERKALOFF, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2807.
(4) R. CRAIG, *Annu. Rev. Entomol.*, 5, 1960, p. 53-68.
(5) J. KOVOOR, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 445-457.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., Paris,*
et *Centre d'Enseignement supérieur d'Abidjan, Côte-d'Ivoire.*)

HISTOLOGIE. — *Contribution à l'histoenzymologie de la glande surrénale chez* Bos taurus *L. adulte.* Note (*) de Mlle **Lucie Arvy**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Analyse de la répartition d'activités leucyl β-naphtylamidasique, histaminoxydasique, tyraminoxydasique, déshydrogénasique, phosphomonoestérasiques, adénosine-triphosphatasique, acétylnaphtolestérasique, butyryl- et acétylcholinestérasiques histochimiquement décelables.

La glande surrénale des bovins est riche en phosphatases (1), l'activité phosphomonoestérasique alcaline étant localisée dans la glomérulaire et dans la zone externe de la fasciculée (2) alors que l'activité phosphomonoestérasique acide prédomine dans la zone périphérique de la médullo-surrénale (3). Il existe, en outre, un système qui déphosphoryle l'adénosine-triphosphate dans certains granules isolés par centrifugation de la médullo-surrénale homogénéisée de la Vache (4). Quelques recherches biochimiques (5), (6), (7), (8) ont démontré que la glande surrénale des bovins est riche en estérases carboxyliques; prévalente dans la médullo-surrénale, l'activité enzymatique est, pour une large part, acétylcholinestérasique (5) et concentrée dans la fraction des microsomes; l'activité estérasique manque dans les gros granules isolés de la surrénale, qui, eux, sont riches en oxydases, puisqu'ils oxydent le citrate, le fumarate, le succinate et le cétoglutarate (8). L'étude microchimique comparée de l'activité succinodéshydrogénasique dans les diverses zones surrénaliennes fait apparaître des activités faibles, et à peu près équivalentes, dans la médullo-surrénale et dans la glomérulée, quand la fasciculée a une activité forte (9).

J'ai visé à compléter et à préciser nos connaissances en recherchant des activités aminoxydasiques, peptidasiques et succinodéshydrogénasique (sur coupes à la congélation de surrénale fraîche) ainsi que des activités estérasiques (après fixation par le formol à 10 % neutre et froid). J'ai décelé simultanément les catécholamines et les substances métachromatiques, en faisant suivre la réaction de Hillarp et Hokfelt (10) d'une coloration par le bleu de toluidine; ce dernier augmente le contraste entre les cellules noradrénalinogènes et adrénalinogènes, tout en révélant les nerfs myélinisés.

Observations. — Étudiée dans des conditions identiques (molarité du substrat, pH, température, temps) la surrénale du bovin adulte n'oxyde pas la tryptamine alors qu'elle oxyde assez fortement la tyramine et l'histamine. L'histaminoxydase prédomine dans la glomérulée et dans la zone noradrénalinogène; l'activité enzymatique est moins forte dans la

fasciculée et elle présente là un gradient décroissant de la périphérie vers la réticulée. L'activité tyraminoxydasique est assez forte dans la médullo-surrénale pour permettre de révéler électivement cette partie de la glande; la tyramine est oxydée un peu plus fortement par la zone noradrénalinogène que par la zone adrénalinogène.

La mise en évidence d'une activité déshydrogénasique confirme entièrement les observations microchimiques [9]; l'activité est très forte dans la fasciculée; elle existe dans la glomérulée et manque dans la zone intermédiaire et dans la réticulée; elle est faible dans la zone noradrénalinogène et encore plus faible dans la zone adrénalinogène.

L'activité leucyl β-naphtylamidasique est limitée à la capsule et à la glomérulée.

Seule la glomérulée est très riche en phosphomonoestérase alcaline; une faible activité existe dans la zone tout externe de la fasciculée et dans la zone noradrénalinogène. Seule la zone adrénalinogène est très riche en phosphomonoestérase acide et en adénosine-triphosphatase, mais les vaisseaux de la glomérulée sont parfaitement révélables par leur activité adénosine-triphosphatasique.

La recherche des activités estérasiques carboxyliques permet de voir que la glomérulée, la zone externe de la fasciculée et la zone adrénalinogène de la médullo-surrénale hydrolysent fortement l'acétate α-naphtol; la glomérulée hydrolyse également bien l'acétyl- et la butyrylcholine, au niveau d'un très fin réseau vasculo-nerveux; mais tout le reste du cortex est sans action sur ces deux esters. La médullo-surrénale contraste avec l'ensemble (zone intermédiaire, fasciculée et réticulée) par son aptitude à hydrolyser les deux esters de la choline; la zone centro-médullaire, noradrénalinogène, étant de beaucoup la plus active.

En conclusion : la glomérulée a des activités peptidasique, histaminoxydasique, et déshydrogénasique; elle hydrolyse le β-glycérophosphate de sodium, tant en milieu acide qu'alcalin; ses vaisseaux ont une activité glycérophosphatasique et adénosine-triphosphatasique; son réseau nerveux hydrolyse la butyryl- et l'acétylcholine. La fasciculée dans son ensemble a une faible activité histaminoxydasique et une forte activité déshydrogénasique; la zone externe de la fasciculée a des activités phosphomonoestérasiques alcalines et acétylnaphtolestérasiques assez fortes, la zone interne de la fasciculée et la réticulée étant peu actives. La zone périphérique adrénalinogène de la médullo-surrénale oxyde la tyramine; elle hydrolyse fortement le β-glycérophosphate en milieu acide et l'adénosine-triphosphate, l'acétate d'α-naphtol, l'acétyl- et la butyrylcholine; la zone centrale, noradrénalinogène de la médullo-surrénale, a une faible activité phosphomonoestérasique alcaline et possède des activités tyraminoxydasiques butyryl- et acétylcholinestérasiques relativement très fortes.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) R. Granger et H. Bessoles, *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, 5, 1945, p. 45-47.
(2) L. Nicander, *Acta Anat.*, *suppl.* 16, 14, 1952, p. 7-88.
(3) D. Picard et G. Vitry, *C. R. Assoc. Anat.*, 41, 1954, p. 3-11.
(4) N. A. Hillarp et B. Falck, *Acta Endoc.*, 22, 1956, p. 95-106.
(5) W. Antopol et D. Glick, *J. Biol. Chem.*, 132, 1940, p. 669-673.
(6) N. Langemann, *Brit. J. Pharm.*, 6, 1951, p. 318-324.
(7) P. Hagen, *J. Physiol.*, 129, 1955, p. 50-52.
(8) H. Blaschko et A. D. Welch, *Arch. exp. Path. Pharm.*, 219, 1953, p. 17-22.
(9) D. Glick et S. N. Nayyar, *J. Histochem. Cytochem.*, 4, 1956, p. 389-396.
(10) *J. Histochem. Cytochem.*, 3, 1955, p. 1-5.

PHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence de systèmes peroxydasiques, oxydant l'alcool chez l'alcoolique.* Note (*) de MM. **Jean Trémolières** et **Louis Carré**, présentée par M. Robert Courrier.

L'alcool (0,4 à 0,8 g/kg) élève les dépenses caloriques basales de 40 à 50 % chez l'alcoolique. Il n'a pas cet effet sur l'alcoolique cirrhotique et le sujet normal. Après ingestion d'alcool, le plasma de l'alcoolique et du cirrhotique est capable d'oxyder 1/4 de l'alcool présent lorsqu'on ajoute de l'ATP ou de la DL-valine. Le sujet normal ne présente pas cette activité. Le cyanure inhibe cet effet. L'alcoolique développe donc une activité peroxydasique lorsqu'il ingère de l'alcool. Les taux de l'azote résiduel et du phosphore organique labile s'élèvent dans le plasma après ingestion d'alcool chez l'alcoolique. Il est donc probable que l'alcoolique peut oxyder l'alcool par un système peroxydasique utilisant des nucléotides comme substrat. Il y a là une explication possible à la toxicité chronique de l'alcool.

Keilin et Hartree ([1]) avaient montré que plusieurs systèmes oxydasiques (xanthine-oxydase — catalase, D-aminoacide-oxydase), pouvaient oxyder l'alcool *in vitro*. Le fonctionnement de tels systèmes chez l'Homme restait douteux. Ce travail présente une série de faits qui rendent très probables ces voies « toxiques » de métabolisation de l'alcool chez l'alcoolique.

Nous avions observé ([2]) l'extrême dénutrition azotée de la cirrhose alcoolique, dénutrition plus intense que ne le comportait la réduction alimentaire comme si, chez l'alcoolique, l'alcool produisait un gaspillage azoté au lieu de l'épargne azotée normale. C'est à la recherche des processus susceptibles de rendre l'alcool responsable d'un gaspillage protidique que nous nous sommes attachés.

1. *L'alcool a une A. D. S. chez l'alcoolique.* — Il est bien établi, en particulier par E. Le Breton ([3]), que l'alcool n'a pas d'A. D. S. chez le sujet normal recevant moins de 2 g d'alcool par kilogramme. Le tableau I montre qu'il en est bien ainsi chez le sujet normal, mais que chez l'alcoolique, l'alcool a, sauf dans un cas, une A. D. S. indiscutable (tableau I).

En moyenne, l'élévation du métabolisme basal (M B) est de + 42 % dans 12 cas. 10 cas sur 12 présentent une élévation supérieure à 20 %. Par voie veineuse, l'élévation est en moyenne de + 53 %.

Chez les cirrhotiques alcooliques, nous n'avons pas observé d'élévation du M. B. par l'alcool. Schaeffer et Le Breton ([4]) ont montré qu'un fonctionnement surrénal normal était nécessaire pour le déclenchement de l'A. D. S. et l'on sait que chez les dénutris, il est rare d'observer une A. D. S. Or, les cirrhotiques alcooliques étudiés étaient dans un état de très sévère dénutrition.

2. *Activité peroxydasique oxydant l'alcool dans le plasma des alcooliques.* — Nous avons fait ingérer de 0,5 à 0,8 g d'alcool par kilogramme aux sujets du tableau II. Le sang a été recueilli 30, 60 et 150 mn après. Dans le plasma, on a ajouté soit 10 μM d'adénosine triphosphate (ATP) par millilitre, soit

25 μM/ml de DL-valine. L'alcool a été dosé en triple, dans la plupart des cas, par la méthode de Nicloux-Le Breton, avant et après 30 mn d'incubation à 37°.

Les quantités relatives d'alcool, d'ATP ou de DL-valine intervenant dans la réaction, on a ajouté dans les divers échantillons une quantité d'alcool telle que la quantité présente soit à peu près identique à celle de la flèche d'alcoolémie.

Chez l'alcoolique et le cirrhotique, on a toujours observé, au moins sur un échantillon, une oxydation d'alcool supérieure à 50 μg/ml. Le cyanure de potassium (4 mM/l) inhibe ce phénomène.

Sur les sujets normaux, on n'observa que 2 fois sur 20 une disparition d'alcool supérieure à 30 mg/l, et elle fut toujours inférieure à 51 mg/l.

Ainsi, avec des concentrations d'alcool de l'ordre de 700 à 1200 μg/ml, l'adjonction d'ATP ou de DL-valine permet donc une oxydation atteignant le quart de l'alcool présent chez l'alcoolique et le cirrhotique, alors que chez le sujet normal, la disparition d'alcool ne dépasse pas le 20e de la dose présente.

3. *Élévation de l'azote résiduel et du phosphore organique acidosoluble labile du plasma pendant l'oxydation de l'alcool chez l'alcoolique.* — Le tableau III présente l'évolution des taux plasmatiques d'azote résiduel et de phosphore soluble dans l'acide trichloracétique à 10 % hydrolysable en 7 mn à 100° dans ClH N.

On voit que chez l'alcoolique, l'oxydation de l'alcool s'accompagne d'une élévation de l'azote résiduel et des composés phosphorés organiques plasmatiques. Les taux d'urée, d'acide urique ne varient pas au cours de l'oxydation de l'alcool. Par contre, l'azote protéique s'élève, chez l'alcoolique et le cirrhotique oxydant l'alcool, de façon peu significative. L'effet sur l'azote résiduel est d'autant plus net que la dose d'alcool est plus élevée.

Discussion. — Les systèmes peroxydasiques mis en évidence chez l'alcoolique expliqueraient l'extra-chaleur que produit chez lui l'oxydation de l'alcool aux doses utilisées, puisque ces systèmes sont classiquement non couplés à des phosphorylations, c'est-à-dire ne produisent que de la chaleur. L'élévation conjointe de l'azote résiduel et du phosphore organique du plasma, permet de penser que l'organisme lui-même libère dans le plasma les nucléotides susceptibles de servir de substrat aux systèmes peroxydasiques. Une explication simple pourrait donc relier les trois faits observés : l'existence chez l'alcoolique d'un système vicariant d'oxydation de l'alcool, système peroxydasique utilisant, en particulier, des nucléotides comme substrats.

Les faits rapportés posent encore de nombreuses questions. Le cirrhotique alcoolique qui a une activité peroxydasique pendant qu'il oxyde l'alcool n'augmente, en général, pas sa consommation d'oxygène. Une analyse des

- Tableau 1 -

Effets de l'alcool (0,4 à 0,8 g/kg) sur la dépense calorique de l'homme (conditions basales) :

(1) avant ingestion ou perfusion ; (2) une heure après.

(Moyennes - écarts moyens)

	Voie	Dose (g)	Oxygène L/heure		CO_2 L/heure		Q.R.		Calories/h		Variations absolues	
			(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	M.B.	Q.R.
Normaux 6 cas	veineuse	0,4/kg	10,1 ± 2,4	11,6 ± 3,3	8,3 ± 1,8	8,6 ± 2,1	0,83 ± 0,03	0,74 ± 0,02	40 ± 11	43 ± 12	+ 7 % ± 7	- 9,5 ± 1,5
5 cas	per os	0,8/kg	11,9 ± 1,9	13,1 ± 2,5	9,4 ± 1,4	9,7 ± 1,6	0,80 ± 0,014	0,72 ± 0,02	45 ± 8	45 ± 8	+ 8,9 ± 2,9	- 6,4 ± 1
Alcooliques 5 cas	veineuse	0,4/kg	11,8 ± 3,2	21,8 ± 4,1	9,8 ± 2,2	16,5 ± 2,3	0,83 ± 0,03	0,73 ± 0,053	51 ± 12	78 ± 14	+ 53 ± 22	- 6 ± 1,7
7 cas	per os	0,8/kg	12,5 ± 1,8	17,2 ± 2,2	9,8 ± 1	12,2 ± 1,1	0,79 ± 0,013	0,71 ± 0,019	42 ± 9	55 ± 10	+ 34 ± 12	- 8,3 ± 1
Cirrhoses alcooliques 8 cas	veineuse	0,4/kg	9,3 ± 2,9	10,5 ± 3,2	7,4 ± 2	7,6 ± 2,1	0,79 ± 0,04	0,72 ± 0,03	34,5 ± 12	36 ± 13	+ 8 ± 18	- 7,6 ± 1,4
10 cas	per os	0,8/kg	12,66 ± 1,8	14,67 ± 2,1	9,85 ± 1,7	10,39 ± 1,5	0,772 ± 0,02	0,71 ± 0,02	40,6 ± 8	45,1 ± 9	+ 12,4 ± 4	- 6,5 ± 1,2

- Tableau 2 -

Activités peroxydasiques du plasma (en gamma/ml d'alcool disparu en 30 min. d'incubation à 37° (1).

	Avec ATP (10 μM/ml)					Avec DL Valine (25 μM/ml)				
	Nb. cas	Temps après ingestion de 0 g,5 d'alcool/kg				Nb. cas	Temps après ingestion de 0 g,5 d'alcool/kg			
		0	30'	60'	150'		0	30'	60'	150'
Normaux	4					1				
Moyenne		- 26	+ 22	+ 4	- 7		+ 11	+ 92	+ 184	- 16
Ecart moyen		± 12	± 6	± 17	± 25					
Extrêmes		(-10-40)	(+15 +30)	(-20 +35)	(-50+38)					
Alcooliques	8					5				
Moyenne		- 7	- 80	- 77	- 58,5		+ 32	- 115	- 46	- 61
Ecart moyen		± 40	± 61	± 40	± 23		± 17	± 15	± 23	± 26
Extrêmes			(-7 -326)	(-10-171)	(-23-146)		(+12 +75)	(-60-195)	(-13-102)	(-22-90)
Cirrhoses	3					3				
Moyenne		- 38	- 110	- 236	- 127		+ 23	- 134	- 246	- 67
Ecart moyen		± 25	± 68	± 33	± 31		± 10	± 90	± 160	± 18
Extrêmes		(0 - 60)	(-42-179)	(-203-269)	(-96-158)		(+9 +32)	(+4-249)	(0-380)	(-40-90)

(1) La concentration d'alcool varie de 700 à 1.200 gamma/ml.

- Tableau 3 -

Effets de l'alcool sur les taux d'N résiduel et du phosphore organique acido-soluble (Δ P 7') du plasma.

	Voie (1)	Temps après ingestion (0,8 g/kg ou perfusion (0,4 g/kg) d'alcool						Δ maxima %
		0	15'	30'	60'	150'	240'	
N résiduel g/L								
Normaux, 5 cas	V	0,14 ± 0,016	-	-	-	0,15 ± 0,014	-	+ 7 %
6 cas	O	0,146 ± 0,015	0,145 -	0,149 ± 0,011	0,155 ± 0,010	0,150 ± 0,013	0,147 ± 0,01	0
Alcooliques 4 cas	V	0,17 ± 0,020	-	-	-	0,250 ± 0,023	-	+ 47 %
12 cas	O	0,156 ± 0,027	0,173 ± 0,03	0,193 ± 0,025	0,203 ± 0,024	0,211 ± 0,061	0,185 ± 0,029	+ 36 %
Cirrhoses 7 cas	V	0,136 ± 0,022	-	-	-	0,230 ± 0,03	-	+ 69 %
(0,4g/kg) 4 cas	O	0,10	0,125	0,130	0,190	0,226	0,154	-
(0,8g/kg)12 cas	O	0,164 ± 0,029	0,201 ± 0,027	0,220 ± 0,030	0,240 ± 0,022	0,230 ± 0,035	0,207 ± 0,019	+ 46 %
ΔP 7' / (P 7' - P.min.)								
Normaux		Moins de	1 mg/L					
Alcooliques 6 cas		1,35 ± 0,91	-	5,2 ± 1,7	4,5 ± 2,6	2,9 ± 2,5	-	-

(1) V = voie veineuse
O = voie orale

facteurs susceptibles d'activer ou d'inhiber ces voies métaboliques, reste à faire. A des doses proches des doses léthales, sur le Lapin, l'alcool élève l'azote résiduel du plasma. Il semble donc que chez l'alcoolique, le fonctionnement du système toxique se produise pour des taux anormalement bas.

Conclusion. — Pendant qu'il oxyde l'alcool, le plasma de l'alcoolique présente une activité peroxydasique. Le système de la xanthine oxydase, catalase ou celui d'une D-aminoacide-oxydase peuvent ainsi en 30 mn oxyder le quart de l'alcool présent. Le cyanure est inhibiteur. Le plasma du sujet normal n'a pas cette propriété de façon sensible.

Le taux de l'azote résiduel et du phosphore organique acido-soluble s'élevant conjointement chez l'alcoolique, il est possible que l'ingestion d'alcool produise une mobilisation de nucléotides tissulaires et leur oxydation couplée à celle de l'alcool. Ce système serait responsable de l'A. D. S. de l'alcool chez l'alcoolique. L'ensemble constituerait une voie dangereuse d'oxydation de l'alcool, expliquant la dénutrition qu'il entraîne chez l'alcoolique. La « toxicité » chronique de l'alcool trouverait là une première explication et peut-être un test d'alcoolisme.

(*) Séance du 31 octobre 1960.

(1) D. M. KEILIN et E. F. HARTREE, *Proc. Roy. Soc.* (London), 119, 1936, p. 141.

(2) J. TRÉMOLIÈRES, A. MOSSE, L. LYON et J. PASCHOUD, *Presse Médicale*, 62, 1954, p. 1862-1864.

(3) E. LE BRETON, *Ann. Physiol. et Phys.-Chim.-Biol.*, 12, 1936, 4 Mémoires : n° 1. p. 169-205; n° 2, p. 300-368; n° 3, p. 369-457; n° 4, p. 805-858.

(4) G. SCHAEFFER et E. LE BRETON, *Physiologie générale des échanges d'énergie. I. L'action dynamique spécifique des protides, théories anciennes, théorie nouvelle*, Hermann et Cie, Paris, 1938.

(*Laboratoire de Nutrition humaine de l'I. N. H.,*
Hôpital Bichat, Paris.)

PHYSIOLOGIE. — *Effets d'une perfusion veineuse d'adrénaline sur la masse sanguine pulmonaire chez le Chien.* Note (*) de MM. **Georges Paulet** et **Jean Van den Driessche**, transmise par M. Henri Hermann.

La masse sanguine pulmonaire est augmentée au cours de perfusions veineuses d'adrénaline permettant d'obtenir des taux d'hormone plasmatique d'ordre physiologique.

De nombreux travaux ont montré que la masse sanguine pulmonaire (MSP) est augmentée au cours de certaines agressions : anoxie anoxique (1), (2), travail musculaire (3), (4), intoxication cyanhydrique (5).

Or, dans tous ces états de stress, la glande médullo-surrénale est fortement sollicitée et le taux de l'adrénaline dans le sang circulant nettement augmenté.

Il était permis de se demander si les modifications de la MSP ne sont pas en liaison avec cette décharge orthosympathique et il nous a, dès lors, semblé intéressant de rechercher quelle était l'action sur la MSP d'une perfusion veineuse d'adrénaline.

Technique. — Nous avons opéré sur le chien chloralosé (0,08 g/kg), légèrement hépariné (2 mg/kg) et soumis à un traumatisme opératoire cervical minimal. Le débit cardiaque et la MSP sont mesurés selon la technique de Stewart et Hamilton à l'aide du bleu d'Evans (injection dans l'oreillette droite, prélèvement au niveau de la carotide).

Tableau I.

Débit cardiaque et masse sanguine pulmonaire au cours d'une perfusion continue d'adrénaline (1-2 µg/kg/mn) *d'une durée de* 10 mn.

Animal en expérience.	Perfusion adrénaline (µg/kg/mn).	Débit cardiaque (l/mn).			Masse sanguine pulmonaire (l).		
		avant.	pendant (*).	variation (%).	avant.	pendant (*).	variation (%).
Chien 22 kg......	2	7,12	11,00	+ 54,5	0,84	1,15	+37,2
» 26 »	2	5,90	10,00	+ 70	0,96	1,14	+19
» 20 »	2	3,45	5,74	+ 66	0,53	0,95	+80
» 25 »	1	5,90	12,60	+114	0,96	1,18	+23
» 20 »	1	3,45	7,46	+116	0,53	0,93	+76

(*) A la 8e minute de perfusion.

Moyennes { Augmentation débit cardiaque : + 84 %.
Augmentation masse sanguine pulmonaire : + 47 %.

Perfusion d'adrénaline. — En comparant, d'une part, les taux sanguins d'adrénaline enregistrés au cours des différentes agressions et, d'autre part, le taux d'adrénaline trouvé dans le sang au cours de perfusions veineuses de cette hormone (6), nous avons opté pour un débit de perfusion de 1 à 2 µg/kg/mn/10 mn. Une telle perfusion place l'animal dans des conditions très voisines de celles qui caractérisent la réaction à une agression (7).

Résultats. — La perfusion de 1 à 2 μg d'adrénaline par kilogramme et par minute augmente le débit cardiaque de 84 % en moyenne et la MSP de 47 % en moyenne (tableau I).

Signification de ces résultats. — Nous avons volontairement parlé de masse sanguine pulmonaire bien que la méthode des colorants de Stewart et Hamilton telle que nous l'avons appliquée ne permette la mesure que d'une masse sanguine intrathoracique assez mal définie. Nous nous appuyons pour cela sur les arguments suivants :

1° La variation de la masse sanguine mesurée n'est pas proportionnelle à la variation du débit cardiaque (tableau I);

2° L'élimination du facteur cardiaque obtenue en effectuant des expériences analogues avec des doses d'adrénaline plus fortes, d'une part chez l'animal normal, d'autre part chez l'animal atropiné, ne modifie pas le phénomène (tableau II). Une perfusion d'adrénaline de 5 μg/kg/mn abaisse le débit cardiaque chez l'animal normal (par bradycardie réflexe) mais l'augmente chez l'animal dont le vague est paralysé par l'atropine. Malgré cette divergence d'action cardiaque, dans les deux lots d'animaux la masse sanguine mesurée est augmentée de façon identique; cette augmentation est, pour ces fortes doses d'adrénaline, inférieure à celle que nous avons trouvée au cours de perfusions plus faibles parce que, sans doute, l'hormone atteint ici un taux suffisant (extraphysiologique) pour exercer son action vasoconstrictive sur le réseau sanguin pulmonaire.

Les variations que nous avons observées intéressent donc bien la MSP elle-même.

TABLEAU II.

Perfusion d'adrénaline : 5 μg/kg/min.
Évolution du débit cardiaque et de la masse sanguine pulmonaire chez l'animal normal ou atropiné (0,2 mg/kg).

Animal en expérience.	DC (en l/mn).			MSP (l).			Variation globale moyenne.
	avant.	pendant.	Variation (%).	avant.	pendant.	Variation (%).	
Chien 22,8 kg	7,30	7,20	— 1,4	1,00	1,20	+20	DC = — 6 % MSP = + 22 %
» 17 »	4,73	4,20	— 11,2	0,77	0,91	+18	
» 22 »	7,12	6,75	— 5,2	0,84	1,08	+28	
» 9 » atropiné...	1,46	2,26	+ 54,8	0,20	0,23	+15	DC = + 58 % MSP = + 23 %
» 20 » » ...	3,0	3,40	+ 13,3	0,47	0,51	+ 8,5	
» 15,5 » » ...	1,56	3,25	+108	0,21	0,32	+52	
» 23 » » ...	2,02	4,02	+100	0,50	0,67	+34	
» 18 » » ...	7,70	8,90	+ 15,6	0,84	0,88	+ 5	

Conclusions. — Ainsi la masse sanguine pulmonaire est augmentée au cours d'une perfusion veineuse d'adrénaline permettant d'atteindre des taux plasmatiques d'ordre physiologique et tels qu'il est possible de les trouver au cours de différents stress.

Les modifications de la MSP observées au cours de ces stress peuvent donc être considérées comme liées à la décharge orthosympathique; en effet, une perfusion de noradrénaline provoque également une augmentation de la masse sanguine pulmonaire [8].

Ces résultats permettent de fournir une explication à certains phénomènes décrits et encore mal élucidés à savoir :

— la baisse progressive de la pression artérielle au cours d'une perfusion d'adrénaline : le sang fuyant les territoires périphérique et splanchnique en état de vasoconstriction intense (d'où baisse de la pression artérielle) pour s'accumuler progressivement dans le thorax;

— la perte de l'action hypertensive de l'adrénaline au cours de diverses agressions [anoxie [9], travail musculaire [10], intoxication cyanhydrique [11]].

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) D. M. Aviado, A. Cerletti, J. Alanis, P. H. Bulle et C. F. Schmidt, *Amer. J. Physiol.*, 169, 1952, p. 460-470.

(2) R. C. Stroud et H. L. Conn, *Amer. J. Physiol.*, 179, 1954, p. 119-122.

(3) E. Braunwald et E. R. Kelly, *J. Clin. Invest.*, 39, 1960, p. 413-419.

(4) G. Paulet et J. van den Driessche, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).

(5) G. Paulet, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 31-32.

(6) W. M. Manger, K. G. Wakim et J. L. Bollman, *Ch. Thomas*, Spingfield, U. S. A., 1959.

(7) J. Malmejac, G. Neverre et M. Bianchi, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2202.

(8) O. W. Shadle, J. C. Moore et D. M. Billig, *Circulat. Res.*, 3, 1955, p. 385-389.

(9) H. Hermann et F. Jourdan, *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, p. 1632.

(10) H. Hermann, J. Chatonnet et J. Vial, *Arch. Intern. Pharmacodyn. Thérap. Belg.*, 88, 1951, p. 333-341.

(11) H. Hermann et G. Paulet, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 672-674.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie, Rennes.*)

NEUROPHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Variation morphologique et fonctionnelle de l'organe électrique dans une même espèce de Mormyrides* (Mormyrops deliciosus *Leach*). Note (*) de MM. **Jean-Pierre Gosse** et **Thomas Szabo**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Lissmann ([1]) a signalé le premier en 1958 l'allure polyphasique de la décharge électrique des Mormyrides. Nous avons observé au cours de nos expériences faites sur un grand nombre de genres et d'espèces, que la forme de la décharge polyphasique de ces Poissons variait d'une espèce à l'autre, ces variations étant dues à la configuration spécifique des électroplaques, unités constituantes des organes électriques. Nous avons constaté en outre que dans une même espèce la forme de la décharge est invariable.

Cependant, chez *Mormyrops deliciosus* (bassin du Congo supérieur), nous avons distingué deux sortes de sujets : les uns montrant une décharge polyphasique initialement négative, les autres une décharge initialement positive à l'extrémité caudale (*fig.* 1). Les examens histologiques four-

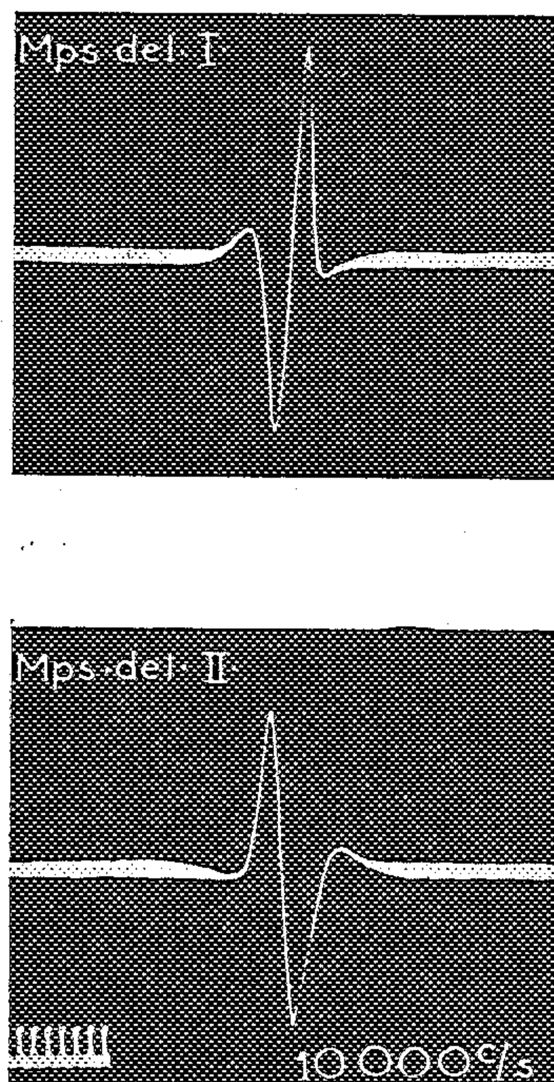


Fig. 1. — Enregistrement oscillographique de la décharge du *Mormyrops deliciosus* I (négatif-positif) et du *Mormyrops deliciosus* II (positif-négatif).

nissent l'explication de cette inversion de polarité : les électroplaques, qui sont de configuration identique (pédicules semblables et traversant la plaque), ont une position opposée dans les deux types d'organe : le pédicule

étant placé antérieurement à la plaque dans un cas, et postérieurement dans l'autre (*fig.* 2). Remarquons que dans les deux cas la face initialement dépolarisée n'est pas du côté de l'innervation, fait qui n'est qu'apparem-

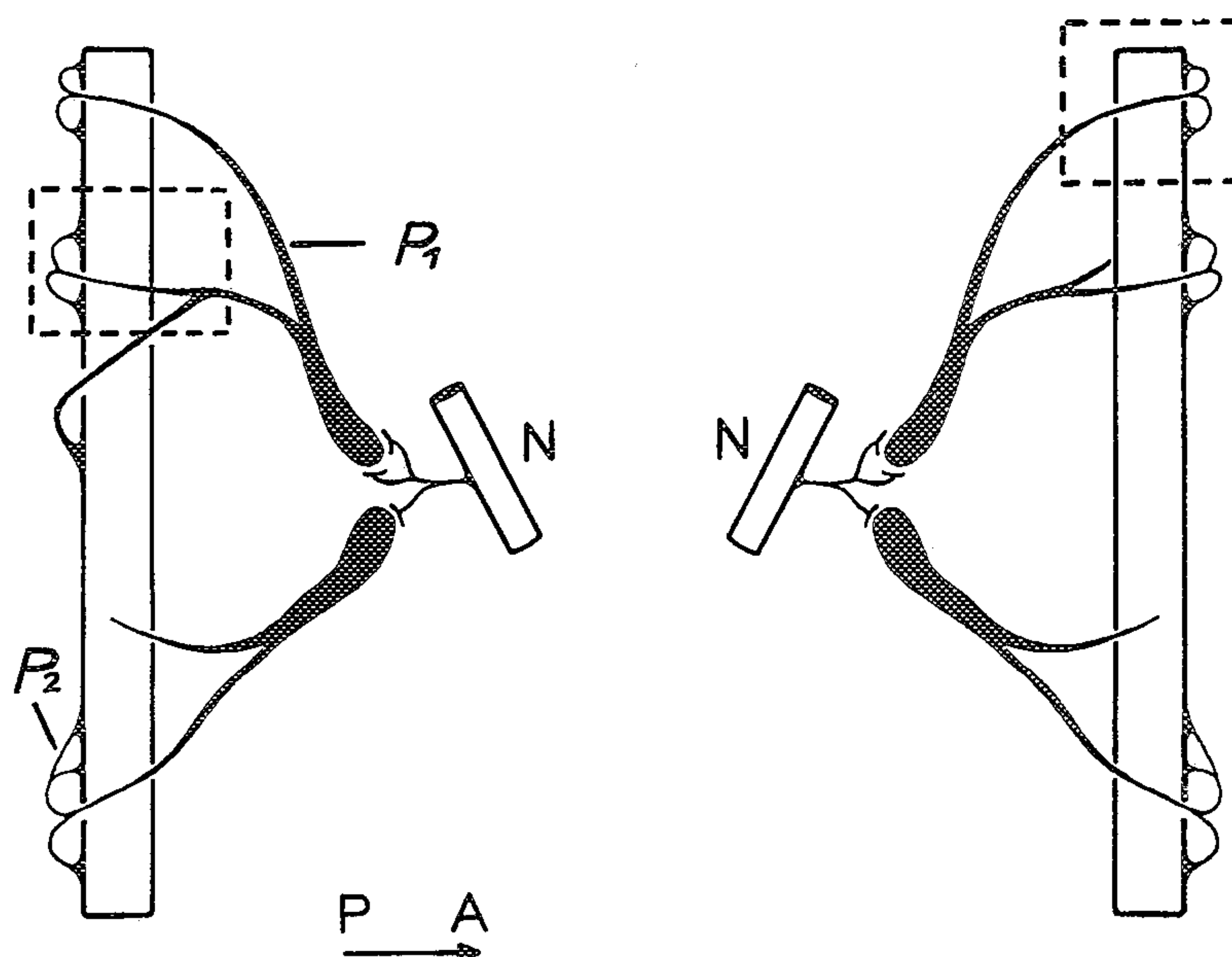
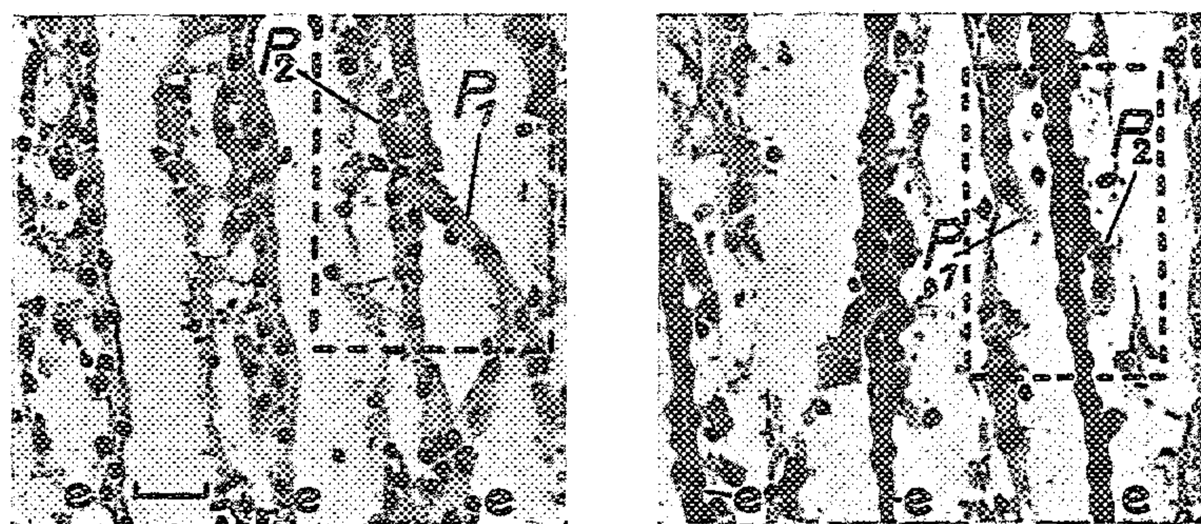


Fig. 2.

En haut : Dessin schématique de la configuration des électroplaques pédiculées montrant leur position opposée dans les deux cas; *Mormyrops deliciosus* I *à gauche, Mormyrops deliciosus* II *à droite.*

N, tronc nerveux; P 1 et P 2, parties proximale et distale du pédicule.

A → P, orientation antéro-postérieure.



En bas : Coupes histologiques des deux organes, illustrant l'exactitude des dessins schématiques. En pointillé les zones correspondantes. Les électroplaques sont repérées par la lettre *e*, le reste du tissu coloré indiquant des débris de conjonctif. Haem.-eos. Trait = 25 μ.

ment contraire à la règle de Pacini, car en réalité la membrane du pédicule fusionne avec la face située du côté opposé à celui-ci (pédicule perforant).

La question se pose de savoir s'il s'agit là d'espèces différentes ou de variations individuelles d'une même espèce. D'importantes variations systématiques signalées chez *Mormyrops deliciosus* [Johnels, 1954 ([2]);

Steindachner, 1894 [3]; Fowler, 1920 [4]; Boulanger, 1898-1900 [5]; Poll, 1946 [6])] rendaient plausible, *a priori*, une variation intra-spécifique. Les cotes systématiques obtenues sur huit sujets sont les suivantes :

	Positif-négatif.				Négatif-positif.			
Nombre de rayons dorsaux...	25	25	26	25	26	25	27	25
Nombre de rayons anaux...	46	47	49	47	48	47	50	45
Écailles autour pédoncule... caudal..................	14	16	16	14	16	14	16	14
Longueur standard/hauteur	5,9	5,4	5,7	5,8	6,1	5,8	6,6	5,45
Longueur standard/tête....	3,5	3,7	3,8	3,9	3,6	3,8	3,8	3,8
Tête/museau.............	4,5	4	4,5	4,5	4,15	4,15	4,5	4,5
Tête/œil.................	9	9,3	9	10,3	9	9	9,8	9
Museau/œil...............	2	2,3	2	2,3	2,16	2,16	2,16	2
Pédoncule longueur/hauteur..................	2,4	2,45	2,75	2,7	**3**	**3**	**2,75**	**3,3**
Tête/longueur pédoncule caudal.................	3	2,55	2,46	2,25	2,25	2,5	2,68	2,10
Longueur standard/longueur pédoncule caudal........	10,5	9,35	9,35	8,75	8,2	8,7	10,3	8

Ces nombres n'indiquent aucune différence concluante; tout au plus peut-on entrevoir un allongement du pédoncule caudal (chiffres en gras) des spécimens ayant une décharge initialement négative. Remarquons cependant qu'au plus long pédoncule caudal ne correspond pas un plus grand nombre d'électroplaques; dans l'un ou l'autre cas leur nombre peut varier de 150 à 200.

Il faut donc admettre que des variations individuelles relativement importantes peuvent exister dans les organes électriques des Mormyrides d'une même espèce; elles sont peut-être liées au sexe que nous n'avons pas pu identifier sur nos très jeunes spécimens (longueur standard : 95-140 mm).

(*) Séance du 24 octobre 1960.

(1) H. W. LISSMANN, *J. exp. Biol.*, 35, 1958, p. 156.
(2) A. G. JOHNELS, *Arkiv. för Zoolog.*, Stockholm, 6, 1954, p. 327.
(3) F. STEINDACHNER, *Die Fische Liberia's, Notes Leyden Mus.*, 16, 1894.
(4) H. W. FOWLER, *Ann. S. Afr. Mus. Proc.*, 56, 1920.
(5) G. A. BOULANGER, *Ann. Mus. Congo. Zool.*, 1898-1900.
(6) M. POLL, *Ann. Mus. Congo Belge*, C. Ser., 1, 4 : 3, 1946.

(Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Isolement de peptides iodés à partir de l'extrait trichloracétique de glandes thyroïdes de mammifères. Activité biologique de ces peptides.* Note (*) de MM. **Serge Lissitzky**, **Jean Grégoire**, Mmes **Jana Grégoire** et **Nicole Limozin**, présentée par M. Robert Courrier.

Plusieurs peptides iodés ont été caractérisés dans l'extrait trichloracétique de thyroïdes de mammifères. L'un d'entre eux a été isolé à l'état purifié, sa composition en acides aminés a été étudiée ainsi que son activité biologique sur l'incorporation de l'iodure sous forme organique dans des coupes de glande thyroïde en survie.

Nous avions indiqué précédemment [1] que l'extrait trichloracétique de glandes thyroïdes de bœuf et de mouton renferme des composés organiques iodés différents des iodotyrosines et des iodothyronines, nous démontrons dans la présente Note la nature peptidique de ces corps.

Isolement. — Les thyroïdes d'un ou deux animaux ayant reçu 24 à 72 h avant le sacrifice une dose traceuse de ^{131}INa (10 à 20 μC/kg) sont mélangées à celles d'un lot de glandes entraîneur (500 g) provenant d'animaux d'abattoirs. Toutes les glandes ont été rapidement prélevées et recueillies dans l'azote liquide. Elles ont été ensuite homogénéisées en présence d'acide trichloracétique 0,6 N à 0° C. Après centrifugation l'extrait a été débarrassé de l'acide trichloracétique par agitation avec de l'éther. L'extrait, amené à pH 8 par addition de NH_4OH, a été chromatographié sur colonne d'échangeur d'anions « Dowex 1-X-10 » à la température de 4° C selon le procédé d'Hurlbert et coll. [2]. Les composés iodés ont été repérés par leur radioactivité et par leur position par rapport aux nucléotides libres. Des courbes d'élution reproductibles ont été obtenues (*fig.* 1) mettant en évidence quatre pics radioactifs correspondant aux peptides iodés (A, B), à la monoiodotyrosine (C), à la diiodotyrosine (D). Chacune des fractions peptidiques renferme deux constituants iodés A_1, A_2 et B_1, B_2 dont l'un est majoritaire (*fig.* 2 *a*).

Purification du peptide B. — La chromatographie préparative sur papier de la fraction B [solvant *n*-butanol-acide acétique-eau (78 : 5 : 17), durée de développement, 48 h] permet de séparer le composé B_1 des substances contaminantes (acides aminés libres, nucléotides, nucléosides, xanthine, acide urocanique) et de l'isoler par élution à l'eau. B_1 peut être purifié ultérieurement par filtration sur gel de dextrane (Séphadex G-25) [3] en utilisant l'eau comme éluant et sa pureté contrôlée par chromatographie sur papier (*fig.* 2 *b*).

Composition en acides aminés. — L'hydrolyse du peptide (B_1) par HCl 6 N, 18 h à 110° libère les acides aminés suivants qu'on sépare par chromatographie bidimensionnelle sur papier : 1° butanol-acide acétique-eau (78 : 5 : 17); 2° phénol saturé d'eau en atmosphère de NH_3) : acides

aspartique et glutamique, sérine, glycine, alanine, valine, phénylalanine, leucines, tyrosine à différents degrés d'iodation (MIT, DIT) (selon l'échantillon analysé). On notera particulièrement l'absence d'acides diaminés et de thyroxine.

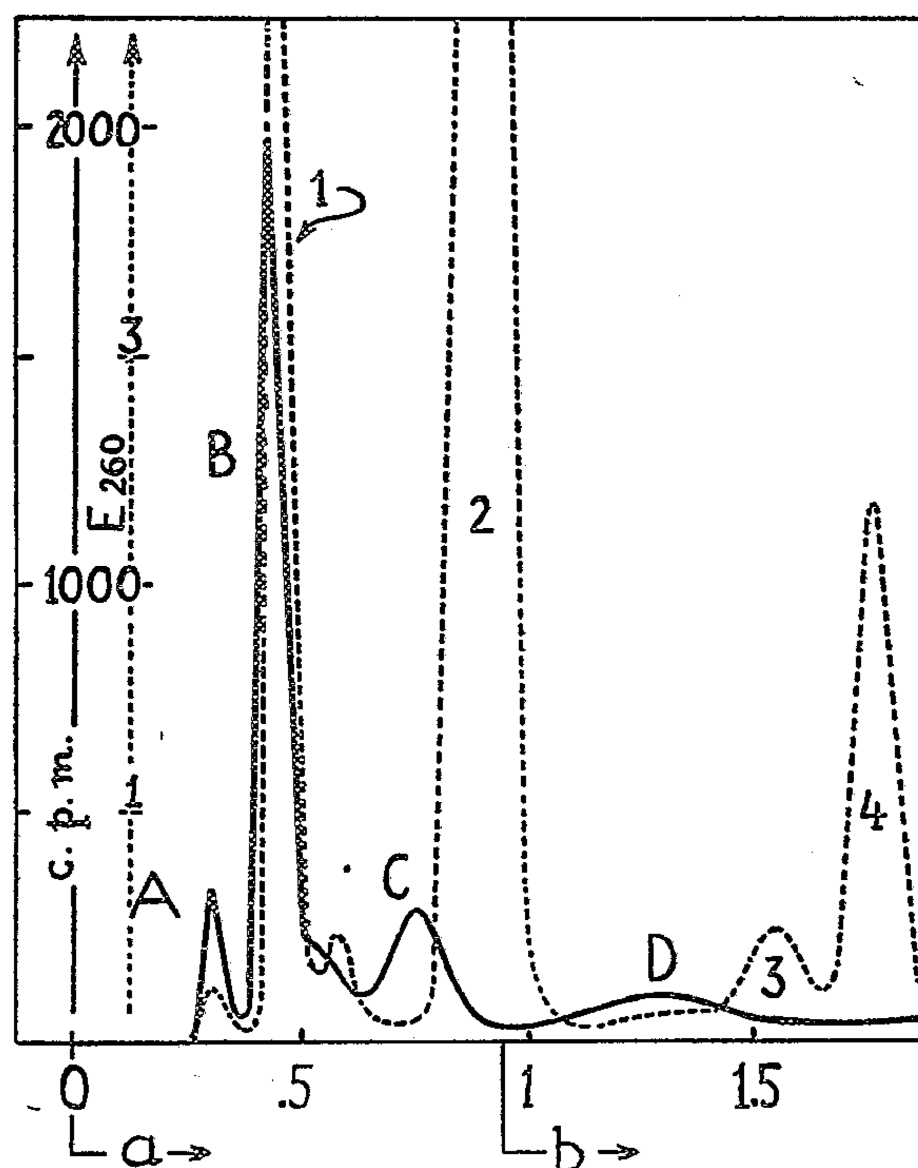


Fig. 1.

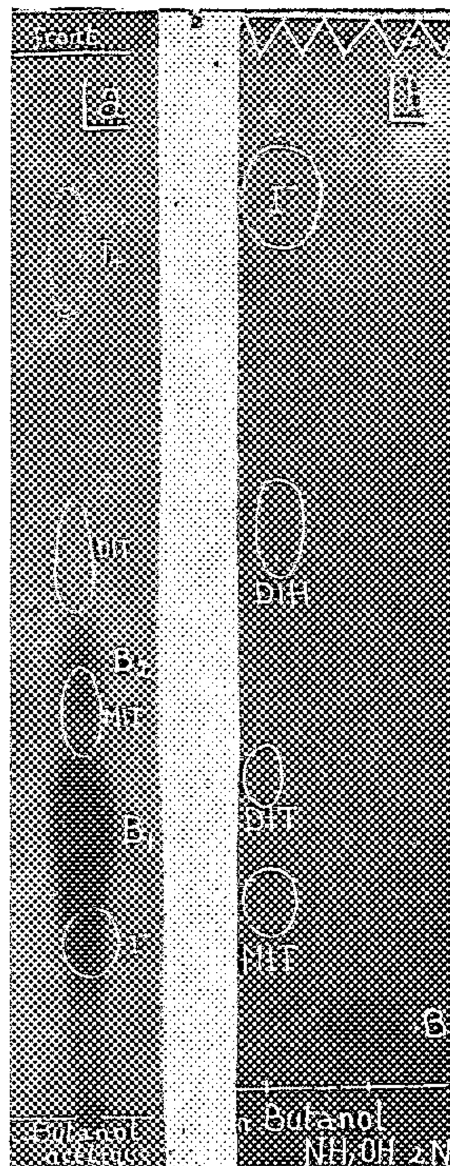


Fig. 2.

Fig. 1. — Chromatographie d'un extrait de 250 g de thyroïdes de bœuf sur échangeur d'anions « Dowex 1-X-10 » (formiate) 200-400 mailles. Colonne de résine de 30 × 1,8 cm. Élution par gradient d'acidité à l'aide du dispositif décrit antérieurement ([4]). Ballon mélangeur de 1 l. *a.* acide formique 0,5 N; *b.* acide formique 4 N.

Abscisses : volume d'éluant en litres. Ordonnées : en traits pleins, radioactivité de l'éluat en coups/mn/ml; en pointillé : D. O. de l'éluat à $\lambda = 260$ m μ; pics, nº 1 : DPN-CMP$_5$; nº 2 : AMP$_5$; nº 3 : TPN; nº 4 : GMP$_5$.

Fig. 2. — Radioautographie de chromatogrammes permettant l'individualisation des peptides B_1 et B_2 par rapport aux acides aminés iodés connus. *a.* *n*-butanol-acide acétique-eau (78 : 5 : 17); *b.* *n*-butanol-NH_4OH 2N. Les taches en traits pleins correspondent à la position des témoins (I^-, MIT, DIT, T_4, DIH).

Sur le plan quantitatif la radioactivité de l'extrait trichloracétique représente 1 à 2,5 % de l'activité totale des glandes. Les proportions de A et de B rapportées à la radioactivité totale de l'éluat du « Dowex » varient en fonction du temps après l'injection de l'iodure radioactif, A passant de 1,7 % (24 h) à 14 % (72 h) et B de 42 à 25 %. Il s'agit donc vraisemblablement de corps ayant entre eux une relation métabolique. Les proportions relatives entre iodotyrosines d'une part, peptides iodés et iodotyrosines totales d'autre part, peuvent varier dans d'assez larges limites.

Activité biologique. — Des coupes de thyroïde de mouton (150 mg) ont été mises à incuber dans une solution de Krebs-Ringer phosphate à pH 7,4 en présence de ^{131}INa (4 μC) et de peptides (bruts ou purifiés). Après 45 mn, elles ont été homogénéisées puis digérées par la pancréatine. L'hydrolysat a été analysé par chromatographie sur papier et la radioactivité du chromatogramme enregistrée, ce qui permet de mettre en évidence l'incorporation de l'iodure dans la thyroglobuline sous forme de MIT et DIT. Cette incorporation est dans la plupart des essais inhibée par l'addition des peptides iodés au milieu d'incubation. Ces peptides paraissent donc se comporter comme des inhibiteurs naturels de la biosynthèse des hormones thyroïdiennes. Leur rôle dans la régulation de cette biosynthèse à l'état physiologique est à l'étude. Un compte rendu détaillé de ces expériences sera publié par ailleurs.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) S. Lissitzky, J. Gregoire, N. Limozin et J. Grégoire, *Biochim. Biophys. Acta*, 35, 1959, p. 565.

(2) R. B. Hurlbert, H. Schmitz, A. F. Brumm et V. R. Potter, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 23.

(3) J. Porath et P. Flodin, *Nature*, 183, 1959, p. 1657.

(4) J. Grégoire, J. Grégoire et N. Limozin, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 767.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Marseille.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *L'effet chromatoclasique de l'oxyde d'éthylène : action sur les bases puriques et pyrimidiques des acides nucléiques.* Note de MM. J. André Thomas, Guy Deysson et Jacques Cozette, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'oxyde d'éthylène $O\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{smallmatrix}$ composé fortement bactéricide et virulicide, a été reconnu doué de propriétés mutagènes chez la Drosophile et chez des Végétaux ([1]), ([2]). Il figure sur une liste de composés provoquant des fragmentations chromosomiques chez la Fève ([3]). Son influence, à l'état gazeux, a été étudiée sur les mitoses des tubes polliniques de *Tradescantia* ([4]). Les propriétés de l'oxyde d'éthylène ont été rapportées à une action alkylante qui pourrait s'expliquer par la forte réactivité de ce composé, capable de se combiner, par hydroxyéthylation, aussi bien aux groupements amines qu'aux groupements carboxyles, thiols et hydroxyles des protéines ([5]), ([6]). L'étude des modalités de la réaction de l'oxyde d'éthylène sur divers corps biologiques importants a été entreprise ([7]), ([8]).

1. Action chromatoclasique. — Nos expériences sont pratiquées sur des bulbes d'Ail (*Allium sativum* L.), dont les racines sont plongées dans des solutions de liquide de Knop dilué au demi, auxquelles sont ajoutées, immédiatement avant le début de chaque intervention diverses quantités, en volume, d'oxyde d'éthylène liquide. *Le traitement est uniformément fixé à* 1 h. Aussitôt après celui-ci, les bulbes sont remis sur liquide de Knop dilué au demi, dans lequel baignent les racines, et des méristèmes radiculaires sont prélevés à intervalles réguliers pendant plusieurs jours, colorés par l'orcéine acétique et dissociés entre lame et lamelle.

1° *Effet immédiat.* — Après 1 h de traitement, aux concentrations inférieures ou égales à 0,50 %, les méristèmes ont un aspect cytologique normal; à celles comprises entre 0,60 et 1 %, de rares mitoses présentent des ponts chromosomiques, des télophases sont assez souvent dépourvues de phragmoplaste.

2° *Effets ultérieurs.* — *a.* Lorsque la concentration mise en œuvre est forte, soit de l'ordre de 1 %, toutes les mitoses qui étaient en cours au moment du traitement dégénèrent : les méta et anaphases présentent de l'érosion chromosomique, les ana et télophases sont parfois pluripolaires et montrent toujours des ponts d'agglutination multiple (*fig.* 1, 2 et 3), alors que la structure des noyaux en interphase et en prophase n'est pas altérée. La différence de sensibilité qui est alors manifestée entre les cellules quiescentes et les cellules en mitose est très nette : c'est à partir du moment où les chromosomes sont individualisés en cours de mitose qu'ils deviennent particulièrement sensibles à l'oxyde d'éthylène. Toutefois,

ce traitement conduit, dans la suite, à la mort de toutes les cellules et nous n'avons pas réussi, en diminuant sa durée, à obtenir un effet mitostatique durable sans altération des cellules quiescentes.

b. Si la concentration est de 0,50 %, un *effet radiomimétique typique* se manifeste : le traitement de 1 h est suivi de l'achèvement des mitoses en cours, avec apparition de nombreuses cellules binucléées; puis survient une période de 24 h environ sans mitose, enfin apparaît une reprise de l'activité mitotique, mais avec chromatoclasie importante : en effet, entre 2 et 5 jours, d'assez nombreux chromosomes présentent des fragmentations (*fig.* 4, 5 et 6).

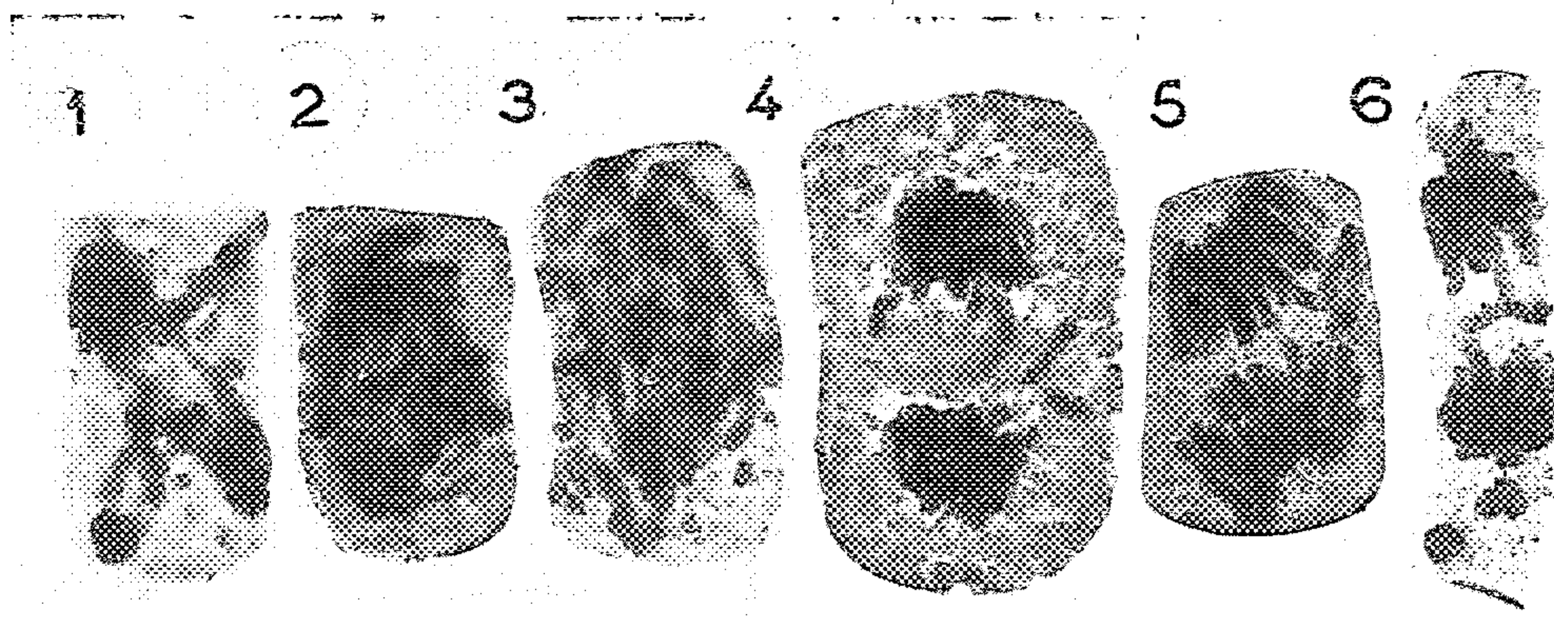
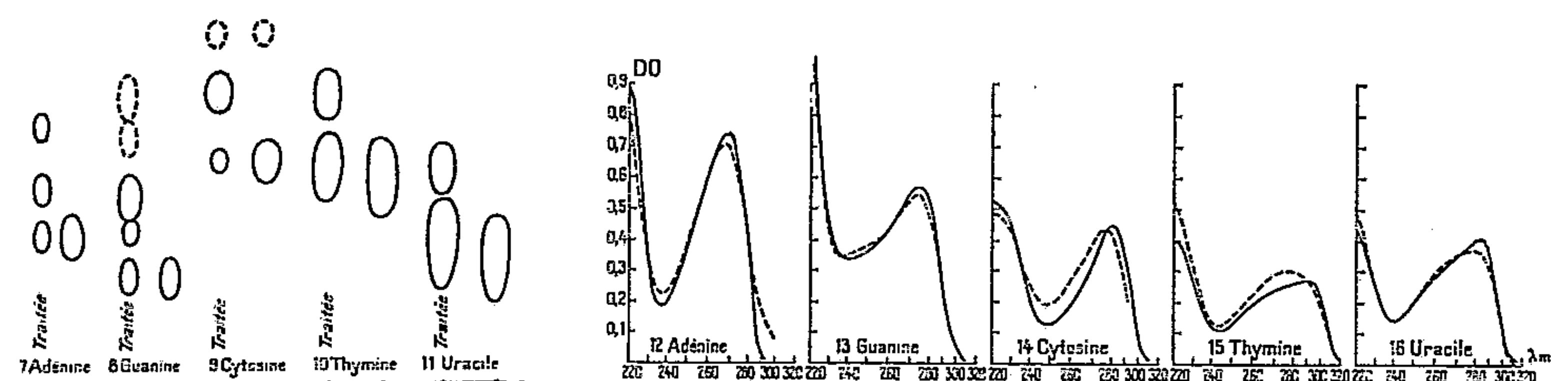


Fig. 1 à 6.

Méristèmes radiculaires de *Allium sativum* L. *a.* Solution d'oxyde d'éthylène pendant 1 h; *b.* puis retour au liquide de Knop dilué au demi. 1, 2, 3 : *a.* 1 %; *b.* 3 h : forte agglutination des chromosomes en anaphase et télophase. 4, 5, 6 : *a.* 0,5 %; *b.* 3 jours : fragmentations chromosomiques.



c. Quand la concentration est de 0,20 %, une mitodépression temporaire est observée et la reprise mitotique s'accompagne encore de l'apparition d'un certain nombre de fragmentations chromosomiques; enfin, à la concentration de 0,10 %, le traitement est inefficace.

2. Action sur les bases puriques et pyrimidiques des acides nucléiques. — Les bases sont dissoutes à 0,03 M dans NaOH N/10. L'oxyde d'éthylène froid est ajouté aux solutions (2 ml pour 10 ml); après un délai de 15 mn à la température du laboratoire, il est chassé par barbotage d'air et réchauffement. Les solutions ainsi traitées sont

chromatographiées sur papier, en phase ascendante, les chromatogrammes étant révélés sur papier photographique par la lumière ultraviolette. D'autre part, ces mêmes solutions, diluées 500 fois dans NaOH N/10, sont analysées au spectrophotomètre enregistreur.

1° *Bases puriques.* — La chromatographie en propanol chlorhydrique montre que l'oxyde d'éthylène provoque, en milieu alcalin, la formation de deux corps à partir de l'adénine (*fig.* 7) et vraisemblablement de quatre corps à partir de la guanine, dont deux en faible quantité (*fig.* 8). Les spectres d'absorption en lumière ultraviolette sont peu modifiés : ils présentent principalement (*courbes pointillées*) un abaissement et un très faible déplacement du maximum vers les courtes longueurs d'onde (*fig.* 12 et 13).

2° *Bases pyrimidiques.* — La chromatographie en butanol saturé d'eau (thymine et uracile) et en propanol chlorhydrique (cytosine) montre que l'oxyde d'éthylène provoque, en milieu alcalin, la formation d'un corps à partir de chacune des bases pyrimidiques (*fig.* 9, 10 et 11). Les spectres d'absorption en lumière ultraviolette sont plus modifiés que dans le cas des bases puriques : ils présentent surtout (*courbes pointillées*) un déplacement plus marqué du maximum vers les courtes longueurs d'onde (*fig.* 14, 15 et 16).

Conclusions. — 1° L'oxyde d'éthylène a une action radiomimétique forte sur les chromosomes; 2° Il réagit avec les bases puriques et pyrimidiques des acides nucléiques, en formant avec elles de nouveaux corps.

(1) M. J. Bird, *J. Genet.*, 50, 1952, p. 480.
(2) L. Ehrenberg et A. Gustafsson, *Hereditas*, 43, 1957, p. 595.
(3) A. Loveless, *Nature*, 167, 1951, p. 338.
(4) H. Smith et T. Lotfy, *Amer. J. Bot.*, 41, 1954, p. 589.
(5) H. L. Fraenkel-Conrat, *J. Biol. Chem.*, 154, 1944, p. 227.
(6) C. R. Phillips, *Bacteriol. Rev.*, 16, 1952, p. 135.
(7) H. G. Windmueller, C. J. Ackerman, H. Bakerman et O. Mickelsen, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 889.
(8) H. G. Windmueller, C. J. Ackerman et R. W. Engel, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 895.

(Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne.)

RADIOBIOLOGIE. — *Transformation partielle de l'oxyhémoglobine en méthémoglobine dans le sang du Rat soumis à l'administration de rayons X.* Note de M. **Jean Loiseleur** et Mlle **Michelle Petit**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Après l'administration *in toto* de rayons X, le sang du Rat présente un taux notable de méthémoglobine. Ce taux est sensiblement proportionnel à la dose administrée.

On sait qu'une irradiation *in toto* n'exerce pas une influence immédiate sur la formule rouge, laquelle ne répercute qu'avec un retard de plusieurs jours les altérations des systèmes érytropoïétiques.

Au contraire, nous avons constaté que l'activation de l'oxygène par le rayonnement intéresse sur le champ l'oxyhémoglobine (Fe_{II}) et entraîne sa transformation partielle en méthémoglobine (Fe_{III}), l'oxygène, agent essentiel des radiolésions agissant, dès son activation, sur l'hémoglobine qui le transporte.

L'expérience a été faite en irradiant, en totalité, des rats albinos mâles (poids moyen : 200-250 g), avec une source du type « Véga » (250 kV; intensité : 12 mA; filtration par 2 mm aluminium + 0,3 mm cuivre; distance anticathode/peau : 47 cm; durée de l'irradiation : 12 mn pour 950 r).

La méthémoglobine est dosée par la méthode de Laruelle. 0,2 ml du sang d'un animal témoin non traité, recueilli sur héparine, après lavage avec du sérum physiologique, est hémolysé par adjonction d'un mélange, à quantités égales, d'eau et de tampon à pH 6,2. On compare cette solution au spectrophotomètre (raie 6 300 Å) avec une solution identique, mais traitée par le ferricyanure de potassium de façon à assurer sa transformation totale en méthémoglobine. Après répétition de ces opérations avec le sang de l'animal irradié, un calcul simple permet de connaître le taux de ce sang en méthémoglobine. La méthode est précise et sa sensibilité est supérieure à 1 %. Le sang des animaux témoins ne contient pas de méthémoglobine.

Dans nos expériences, les rats ont été soumis à différentes doses d'irradiation. Dans chaque cas, quatre animaux étaient traités simultanément. Le tableau présente la moyenne des résultats obtenus :

Pourcentage de méthémoglobine dans le sang des rats irradiés.

Dose (r).	Temps en heures écoulé entre la fin de l'irradiation et la prise de sang.				
	0.	4.	24-28.	48.	72.
500	2,1 %	0 %	0 %	0 %	0,9 %
700	0	2,8	1,8	0,8	2,2
950	0,5	0,7	1,4	3,2	2,3
1500	3,3	3,1			

On constate que le taux et la persistance de la méthémoglobine sont sensiblement proportionnels à la dose administrée ([1]).

([1]) Ce fait est à rapprocher de la transformation *in vitro* de l'hémoglobine en méthémoglobine par exposition au radiocobalt (E. Afifi, M. Haissinsky et J. Pucheault, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 118).

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *L'action du 2-amino-2 hydroxymethyl-1, 3-propanediol sur la glycosurie produite par la phloridzine.* Note (*) de MM. **Gabriel G. Nahas** et **Serge J. Dos**, présentée par M. Albert Policard.

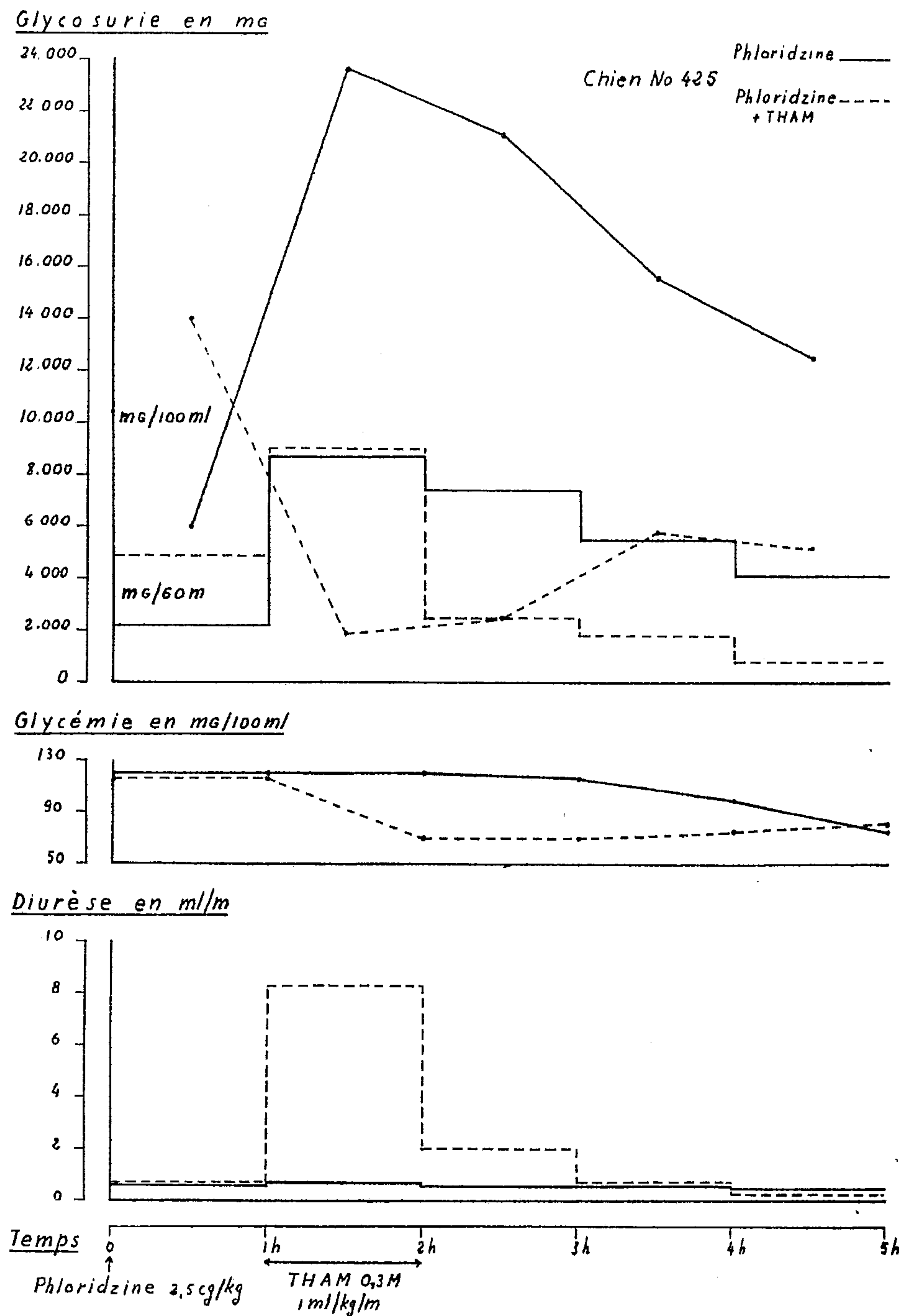
L'administration intraveineuse du 2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol (THAM) à 0,3 à 0,4 M à raison de 1 ml/kg/mn, pendant 1 h amène une disparition presque complète de la glycosurie produite par une injection sous cutanée de phloridzine. Cette action paraît s'exercer à l'échelon de la réabsorption tubulaire.

Une Note précédente ([2]) a montré que l'injection intraveineuse du 2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol ou tri-(hydroxyméthyl) aminométhane (THAM) à la dose de 1-2 gm/kg a une faible activité hypoglycémiante chez le chien diabétique, tout en produisant une suppression presque complète de la glycosurie. Cette action remarquable ne s'accompagnait que d'une baisse de 10 à 30 % du taux du glucose sanguin qui demeurait toujours au-dessus de 250 mg %. Elle durait plus que l'augmentation de la diurèse provoquée par la perfusion de THAM. En vue d'étudier l'effet du THAM sur la glycosurie due à l'intoxication phloridzinique, sept chiens furent rendus glycosuriques par l'injection sous-cutanée de phloridzine dissoute dans du propylèneglycol (0,1 g de phloridzine pour 1 ml) selon la technique de Weissberger ([7]). La glycosurie est presque immédiate. La glycémie, était mesurée d'heure en heure pendant 4 à 5 h et la diurèse régulièrement notée. Les animaux étaient alors repartis en deux groupes.

Dans le premier groupe (4 chiens), on étudiait la courbe de la glycosurie en fonction du temps et de la dose initiale de phloridzine. Deux chiens en recevaient une dose unique de 0,025 g/kg. La glycémie diminuait d'environ 30 % au cours de l'expérience. Après la 2e heure, la glycosurie était d'environ 8 500 mg % chez un chien et de 13 000 mg % chez l'autre. Les deux autres chiens étaient traités de la même façon mais avec une dose initiale de 0,07 g par kilogramme de phloridzine. La chute de la glycémie était du même ordre. La glycosurie atteignait 23 240 mg % à la 2e heure chez un chien puis se maintenait en plateau. Elle montait à 15 600 mg % chez l'autre et diminuait ensuite régulièrement jusqu'à 50 % de cette valeur à la fin de l'expérience, probablement par irrégularité d'absorption de la préparation de phloridzine. Ce chien, toutefois, était encore glycosurique 48 h plus tard. Dans tous les cas, le niveau de la diurèse s'écartait peu de sa valeur de contrôle.

Le second groupe (2 chiens) était traité de façon similaire. Toutefois, 1 h après l'injection de 0,07 g par kilogramme de phloridzine, une solution de THAM était administrée par perfusion intraveineuse au rythme de 1 ml/kg/mn et à une concentration molaire de 0,3 et 0,4 respectivement pendant 1 h. Le taux de la glycémie tombait à 50 % de sa valeur à la fin

de l'injection de THAM et remontait ensuite progressivement, reprenant même sa valeur de contrôle à la fin de l'expérience chez le chien ayant



reçu la solution de THAM la plus concentrée. Chez le même animal, la glycosurie de 12 000 mg % au début de la perfusion de THAM tombait à 260 mg % 1 h après son arrêt. Chez le chien traité par le THAM à 0,3 M,

les chiffres étaient de 7 310 et 450 mg %. Dans les deux cas, une diurèse importante, atteignant jusqu'à 10 ml/mn s'établissait.

Chez un dernier chien, les deux types d'expériences étaient répétés à quelques jours d'intervalle avec de semblables résultats (*fig.* 1). La chute de la glycémie était à nouveau de 30 % à la fin de l'expérience sans THAM et de 50 % après l'injection de THAM. La glycosurie à la 2e heure atteignait 23,610 mg % au cours de la 1re expérience mais tombait à 18,70 mg % quand le THAM était administré pour remonter ensuite lentement alors que ce composé était graduellement éliminé. Comme précédemment, le THAM provoquait une abondante diurèse.

La glycosurie phloridzinique, découverte en 1886 par von Mering, a été très étudiée. Pour l'expliquer, des théories variées ont été proposée, puis abandonnées, y compris la théorie de la phosphorylation de Lundsgaard. Toutefois, la localisation de cette action au niveau du tube rénal, ou prennent place des modifications anatomiques (5) est bien établie. Cette interférence de la phloridzine avec la réabsorption tubulaire du glucose (1) s'accompagne d'une baisse de la glycémie (von Mering). Dans nos expériences, cet effet est exagéré par l'action hypoglycémiante propre du THAM (3), (4), (6), mais cette hypoglycémie surrajoutée, plus éphémère que par la phloridzine, n'est pas suffisante pour expliquer la diminution de la glycosurie. Chez un de nos chiens, la glycémie était revenue à sa valeur de contrôle alors que la glycosurie demeurait abaissée. L'action diurétique du THAM n'explique pas la diminution du glucose urinaire par dilution, car le calcul de la quantité de sucre éliminé par unité de temps (*fig.* 1) montre sa diminution considérable quand la diurèse est revenue à sa valeur initiale. L'action hypoglycémiante et l'activité diurétique du THAM ne pouvant expliquer la quasi-suppression de la glycosurie de la phloridzine, on doit envisager une action directe de ce composé au niveau des tubes rénaux.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) F. W. Mc Kee et W. B. Hawkins, *Physiol. Rev.*, 23, 1945, p. 255-280.
(2) G. G. Nahas et S. J. Dos, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1145.
(3) G. G. Nahas, S. J. Dos et J. C. Ligou, *Clin. Res.*, 8, 1960, p. 27.
(4) G. G. Nahas et J. C. Ligou, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2246.
(5) A. Policard et M. Garnier, *C. R. Soc. Biol.*, 62, 1907, p. 834-836.

(*College of Physicians and Surgeons, Université Columbia, New-York, N. Y.*)

A 16 h 20 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 45 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE ANNUELLE DES PRIX DU SAMEDI 10 DÉCEMBRE 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

M. **Émile-Georges Barrillon**, prononce l'allocution suivante :

Messieurs,

C'est le triste devoir du Président de l'Académie d'évoquer le souvenir des Membres disparus depuis la dernière séance des prix.

L'année qui s'achève restera douloureusement marquée par le nombre anormalement élevé des coups qui nous ont frappés.

La brièveté imposée à notre évocation ajoute à notre douleur un sentiment d'injustice envers ceux que nous voulons honorer mais pour chacun desquels nous ne pouvons tracer une image à la dimension du service qu'il a rendu à la Science.

Georges Darmois, entré à l'École Normale Supérieure à 18 ans, et agrégé à 21 voit sa carrière scientifique qui s'annonçait brillante interrompue par la mobilisation de 1914. Détaché à une section de repérage par le son dont le chef était son camarade Gustave Ribaud, puis chargé d'organiser des tirs d'expérience selon un programme du Ministère de la Marine il reprend sa place dans l'Université en se signalant surtout par des Mémoires fondamentaux sur la relativité, sur les probabilités et sur la statistique. Interrompue une seconde fois par la guerre de 1939 sa carrière se poursuit à Alger dans une double activité de professeur et de directeur de recherches. De retour à Paris en octobre 1944, il reprend son enseignement à la Faculté des Sciences et reçoit en même temps la direction de l'Institut de Statistique. En 1949 il succède à notre confrère Maurice Fréchet dans la chaire de Physique mathématique et de Calcul des probabilités qu'il devait occuper jusqu'à l'heure de la retraite le 30 septembre 1959, retraite dont il ne put jouir longtemps, retraite qui ne l'empêche pas de poursuivre

ses travaux puisque, dans ses derniers jours, il rédige encore une *Histoire de la Statistique*. Il a lui-même jeté en quelques lignes un coup d'œil rétrospectif sur les circonstances ayant orienté l'évolution de ses sujets de recherche et nous dit : « Pendant ma carrière se sont produites deux guerres, ce qui ajouté à deux années de service militaire m'a conduit à passer aux armées onze années environ » et ceci a très fortement infléchi son esprit vers la Physique mathématique et le Calcul des probabilités.

Esprit scientifique mûri au contact du concret et du réel, Georges Darmois s'était assigné deux tâches. Faire connaître la puissance des méthodes statistiques dans la Biométrie, la Psychologie, l'Économétrie, le contrôle des Entreprises, la Recherche opérationnelle. Faire progresser les parties de la théorie qui lui paraissaient mériter une attention spéciale.

La théorie d'Einstein avait été développée principalement par des physiciens sans que les bases mathématiques aient été suffisamment approfondies. La formation de Georges Darmois jointe à son sens des réalités physiques le désignaient pour soumettre la Relativité générale à un examen rigoureux. Il est certain, écrit M. Louis de Broglie, que les travaux de Darmois sont à l'origine de très beaux résultats récents.

Nous sommes redevables à Darmois d'une contribution tout à fait fondamentale au problème des mouvements des masses dans un champ de gravitation. Il établit que le postulat aux termes duquel le mouvement d'une particule dans un champ de gravitation est toujours représenté par une géodésique de l'espace-temps correspondant est une conséquence nécessaire des équations d'Einstein elles-mêmes et qu'un champ extérieur prolongé à l'intérieur d'un tube d'univers massique comporte nécessairement une singularité. Il ne semble pas douteux que la priorité de ce résultat appartienne à Darmois.

Enfin l'analyse des liaisons de probabilité le conduit à d'importants théorèmes d'analyse factorielle auxquels il attachait un intérêt considérable.

Un confrère nous a dit qu'on était fier d'être son ami, ceux qui ont reçu ses enseignements conservent de lui le souvenir d'un maître incomparable. Souhaitons qu'il s'en trouve parmi eux qui se sentant également capables de donner un corps aux abstractions mathématiques, continuent la voie ouverte par G. Darmois.

Jules Baillaud, astronome et fils d'astronome, lorsqu'il vint parmi nous était déjà connu par son rôle important dans l'établissement de la Carte du ciel et du Catalogue photographique dont l'exécution était répartie

entre une vingtaine d'observatoires. Baillaud se consacra à l'étude systématique de la Photométrie photographique, institua une méthode rapide de réduction des observations photographiques de petites planètes et finalement, de même que certains prouvent le mouvement en marchant, prouva l'excellence de l'entreprise grandiose de la Carte du ciel en découvrant une petite planète et trois étoiles variables à très courtes périodes. L'Astronomie photographique était née et Baillaud se trouvait président de la Commission internationale de la Carte du ciel.

Entre temps le poste de directeur de l'Observatoire du Pic du Midi devint vacant, une succession peu engageante était ouverte : Les constructions devaient être rénovées, les voies de communication devaient être améliorées, il fallait amener l'énergie électrique, il fallait construire un téléphérique. Bref, pour ce poste il fallait un ingénieur et ce fut Baillaud qui l'obtint. On connaissait déjà ses aptitudes d'astronome, on connaissait son goût pour les ascensions, on connut alors son activité comme réalisateur. Grâce à Baillaud, le Pic du Midi devint rapidement un des meilleurs et des plus féconds parmi les observatoires de montagne.

Paul Fallot s'attacha dès ses débuts à un seul objet auquel il resta fidèle jusqu'à sa mort prématurée. Mais cet objet est d'importance : la Méditerranée. Non pas notre Méditerranée actuelle, à l'étroit entre Gibraltar et les Dardanelles, mais cette Méditerranée primordiale qui a ceinturé le globe des Antilles à Gibraltar, aux Alpes, à l'Anatolie, à l'Iran, au Sud du Tibet et jusqu'aux îles de la Sonde, cette Méditerranée dont il faut deviner l'histoire en utilisant presque uniquement les quelques parties émergées actuellement, dont il faut définir les unités tectoniques puis les remettre par la pensée dans leur position d'origine, enfin les situer pour chaque époque.

Fallot commence par une étude détaillée des Baléares, puis précise les définitions des massifs du Sud de l'Espagne, et donnant toujours aux faits observés la préséance sur l'imaginaire, si brillant que paraisse celui-ci, il fait une reconstitution paléogéographique minutieuse des phases orogéniques reconnues en Espagne méridionale, puis au Maroc.

La comparaison des chaînes alpine d'une part, hercynienne d'autre part lui montre des différences structurales et mécaniques souvent considérables et la variété de style des divers grands édifices orogéniques, qu'ils soient d'âges différents ou plus ou moins contemporains.

Jusqu'à la fin, Fallot est sur le terrain, c'est là qu'il donne son meilleur enseignement, c'est ce qu'il appelle le vrai laboratoire du géologue. Nous croyons encore l'entendre exposer les derniers résultats relatifs au flysch. Sa mort prématurée laisse pendants beaucoup de travaux, soit en Espagne où il retournait souvent, soit dans les Alpes où la région du Mercantour l'attirait presque autant que l'Espagne qui restait cependant sa terre de prédilection.

Dans une prochaine séance de notre Académie une voix autorisée retracera les étapes de cette carrière si belle et si homogène.

Charles Laubry, une des figures les plus marquantes du monde médical, laisse une œuvre considérable et singulièrement originale.

Considérant le cœur, non comme un organe isolé, mais comme le centre de convergence le plus sensible, le plus frémissant de l'homme, Laubry porte son attention à la fois sur les troubles fonctionnels, leur genèse, et sur la sensibilité, la neurotonie du patient. Doté d'une acuité sensorielle hors pair, et l'éduquant constamment, il est à même de relier chaque trouble à une anomalie de l'organisme : déficience du myocarde, hypotonie des ventricules, insuffisance du muscle ventriculaire, trouble interne de la nutrition du muscle cardiaque.

Véritable innovateur en pathologie circulatoire, Ch. Laubry a consacré un gros traité aux affections congénitales du cœur. Cette voie inexplorée devait conduire aux prodigieuses conquêtes de la chirurgie cardiaque dans le traitement de malformations naguère jugées sans remède.

Le rôle des vaisseaux coronaires, la circulation dite de retour, le cœur sénile, l'intéressent successivement.

A l'étranger aussi bien qu'en France son prestige était immense et l'élaboration de toute grande carrière cardiologique comprenait à cette époque un stage de longue durée auprès de l'illustre cardiologue français. Et c'est ainsi qu'il se voit porté à la présidence du Premier Congrès mondial de Cardiologie.

Le nom de Charles Laubry restera celui d'un des fondateurs de la cardiologie qu'il a aimée avec enthousiasme et servie avec générosité.

Pierre-Jean-**Louis Bazy**, chirurgien et fils de chirurgien n'a pas figuré longtemps dans nos rangs où il avait pris la succession de Hartmann. La plupart d'entre nous ont encore présente à l'esprit la notice qu'il rédigea au moment de sa candidature. Évoquant tantôt la griserie de l'acte manuel

sans cesse amélioré, tantôt l'examen personnel de toutes les pièces opératoires d'un service ou encore le côté attachant de l'influence du médecin sur le plan moral, Bazy, grâce à son esprit limpide et précis mettait à la portée de tous les sujets qui l'avaient passionné, luxations récidivantes de l'épaule, technique de l'artériographie, adaptation des germes microbiens à la lutte contre l'agent thérapeutique et bien d'autres dont notre confrère d'Allaines nous a parlé récemment.

Dans sa notice, Bazy disait qu'on doit s'estimer fort heureux si dans une œuvre il reste suffisamment de travaux qui aient pu résister à l'épreuve du temps. Ce bonheur, il l'a eu puisqu'après 43 ans ses prescriptions sur le traitement curatif et préventif du tétanos sont encore suivies et respectées.

Si la vaccination est devenue obligatoire et si le tétanos a disparu, c'est en grande partie aux deux Bazy que nous le devons.

Louis-César-Victor-**Maurice** duc **de Broglie** est reçu premier à l'École Navale, sert pendant onze ans dans la Marine où il s'intéresse aux problèmes scientifiques et techniques posés par la radio naissante et la détection sous-marine. Poussé par le besoin de connaître, il démissionne à 29 ans pour installer dans son hôtel de la rue Châteaubriand un petit laboratoire.

Il y étudie l'ionisation des gaz et les fines particules électriquement chargées, sujet de sa thèse de doctorat. Examinant pour la première fois de telles particules à l'ultramicroscope et dans un champ électrique, il montre qu'elles se chargent lorsqu'elles sont exposées aux rayons X ou γ; il voit une particule, primitivement neutre, acquérir subitement une charge électrique quand le gaz est soumis à une radiation ionisante. C'est le principe qui fut appliqué depuis par Millikan.

En 1913 il imagine l'élégante méthode du cristal tournant pour l'étude des spectres de rayons X, méthode permettant, dès sa mise en application, de doubler ou parfois de tripler le nombre des raies X alors connues, de dédoubler des raies considérées comme simples, de vérifier la loi que Moseley venait d'énoncer. Le petit laboratoire est devenu un grand laboratoire par la nature des sujets traités.

La guerre de 1914 interrompt ces travaux et Maurice de Broglie est rappelé par la Marine qui sait utiliser le jeune savant aux applications des études par lesquelles il s'était déjà fait un nom.

Après la guerre il poursuit une étude très affinée des discontinuités d'absorption et des spectres corpusculaires dus aux rayons X et publie,

avec son jeune frère, un admirable Ouvrage sur les rayons X et γ. Le laboratoire s'étend, la science nucléaire s'y développe et fournit une proportion très importante des travaux effectués en France dans ce domaine.

Encore une guerre. Le Collège de France unanime demande à M. de Broglie de prendre l'enseignement que l'occupant a retiré à Paul Langevin. Maurice de Broglie accepte et se risque, avec beaucoup de sérénité et de courage, à prononcer l'éloge de son prédécesseur au cours d'une séance particulièrement émouvante.

Dans ses dernières années enfin il s'impose comme président du Conseil scientifique de l'Énergie atomique.

Retracer les étapes du laboratoire de Maurice de Broglie serait faire l'histoire de la science nucléaire depuis ses premiers balbutiements jusqu'à nos jours. Rappelons seulement que c'est à Maurice de Broglie que revient l'idée d'introduire du béryllium en poudre dans des ampoules contenant des produits radioactifs, notamment du radium ou du radon, que c'est à son appui qu'est due la réalisation de la chambre de Wilson placée dans le champ de l'électroaimant de l'Académie des Sciences, étapes vers le monde merveilleux des rayons cosmiques.

Mais plus merveilleux encore et digne de passer à la postérité est l'esprit qui animait le laboratoire, esprit encore présent parmi ses élèves dont plusieurs sont nos confrères. L'un d'eux nous a fait revivre, en termes émouvants, l'époque héroïque de cette phalange de disciples, se sentant épaulés et compris, percevant que plus ils étaient près du maître, plus ils se sentaient forts et confiants, qu'ayant pu contempler face à face le visage de lumière du maître ils avaient senti le devoir de prolonger son œuvre et son esprit.

Par la pépinière des savants que Maurice de Broglie a formés, le laboratoire est devenu un très très grand laboratoire.

En perdant Maurice de Broglie nous avons perdu un conseiller aimable et souriant, un esprit clair et bienveillant, mais nous avons surtout perdu un très très grand homme.

Albert Pérard avait une ligne de conduite : « Croire en la toute puissance du travail et de la volonté persévérante ».

Dès l'achèvement de ses études, il se consacre à la métrologie, en apôtre militant de l'uniformisation des unités de mesure, du système métrique et du système international d'unités dont il a été un des principaux promoteurs.

Expérimentateur doué, scrupuleux, consciencieux, assez courageux pour s'astreindre à la répétition des épreuves avant l'annonce d'un résultat, il applique méthodiquement son programme aux mesures interférentielles de haute précision et termine une vie active avec la satisfaction que procure l'atteinte d'un but persévéramment poursuivi.

Son nom restera attaché à une méthode de réduction des nombreuses valeurs numériques obtenues au cours d'un étalonnage complet, méthode qui s'est répandue dans tous les grands laboratoires nationaux, à la détermination des excédents fractionnaires, à l'erreur commise sur l'excédent fractionnaire, appelée effet Pérard, à la comparaison des étalons de mesures électriques, tous travaux d'une grande importance, autant pour la normalisation industrielle que pour la métrologie scientifique.

Toute la vie scientifique de Pérard est liée à celle du Pavillon de Breteuil, c'est là que l'étude persévérante d'une trentaine de raies spectrales lui révèle les avantages du krypton comme source de radiations monochromatiques. Pérard caractérise une étape de la métrologie, celle où l'on part de la mesure des règles au comparateur avec une incertitude de deux unités du septième ordre pour arriver à ces mesures du mètre en longueurs d'onde qui, faites indépendamment par deux groupes d'observateurs, s'accordent entre elles à quelques unités près du huitième ordre.

Pierre-Antoine-Jean-Sylvestre **Chevenard** sorti major de l'École des Mines de Saint-Étienne, entre en 1910 au service de l'actuelle Société Métallurgique d'Imphy, où il fait toute sa carrière. Ses premiers travaux suivent la voie ouverte par Charles-Édouard Guillaume avec l'invar et l'élinvar, ensuite sous l'impulsion de notre confrère Portevin il étudie les alliages légers d'aluminium trempants, puis les fontes. C'est à cet ensemble qu'il a donné le nom de « métallurgie de précision ». Pour faire de la métallurgie de précision, il faut des appareils de mesure de précision. Ces appareils n'existaient pas, Chevenard les crée : ce sont le dilatomètre différentiel et la thermobalance. Chevenard peut alors asseoir sur des bases sûres la méthode dilatométrique et la méthode thermopondérale. Avec ces outils et avec ces méthodes il permet des progrès industriels considérables dans la réalisation des turbines à gaz, et des applications de la chimie des hautes pressions et des températures élevées. C'est cependant dans la conception et dans la réalisation des appareils de laboratoire que Chevenard a manifesté le plus la fécondité de son invention et l'originalité de son talent. Ceux de nos confrères qui ont eu la chance de le voir présenter ses créations et

en exposer les principes en présence d'un appareil réalisé par lui gardent le souvenir d'un savant passionné pour le travail bien fait. Chevenard savait se mettre à la portée de ses interlocuteurs et comme il se plaisait à le dire à faire de « l'imprégnation scientifique ». La pénétration des connaissances et de la méthode scientifique dans l'usine et parmi son personnel, était pour lui un objectif susceptible de renouveler complètement l'esprit des contremaîtres et des ouvriers. Chevenard put ainsi accomplir une véritable œuvre sociale qui doit être donnée en exemple.

Wander Johannes de Haas ne s'orienta vers la Physique qu'à l'âge de 27 ans mais dès lors vécût dans un milieu de physiciens, épousa la fille de Lorentz elle-même physicienne et jusqu'en 1948 fut à la tête des études de magnétisme et d'électricité au déjà célèbre Laboratoire cryogénique de Leyde. Assistant de Kamerlingh Onnes il se signale par une détermination de la susceptibilité magnétique de l'eau, puis travaille à Berlin à la « Physikalisch Technische Reichsanstalt », et collaborant avec Einstein donne un Mémoire devenu classique sur ce qu'on appelle l'effet Einstein-de Haas, c'est-à-dire sur les variations de moment cinétique associées aux variations de moment magnétique.

Il étudie alors le paramagnétisme aux très basses températures. A cette époque, très basse température voulait dire température voisine de 1° K. De Haas mettant en œuvre la méthode de désaimantation adiabatique de sels paramagnétiques abaisse progressivement la limite accessible et, en 1935, avec l'alun de chrome et de potassium réalise 0,004° K.

Kammerling Onnes avait découvert la supra-conductibilité, état de la matière dans lequel la résistance électrique tombe à une valeur négligeable. De Haas obtient le premier alliage supra-conducteur, or-bismuth, dont aucun des constituants n'est supra-conducteur.

Avec son assistant Van Alphen, il découvre l' « effet de Haas-Van Alphen », associant à des variations périodiques de champ magnétique des variations de résistance électrique et de susceptibilité diamagnétique.

De Haas fut un savant de grande originalité, aux rares qualités d'intuition et de clarté et d'une grande habileté expérimentale. Il a ouvert des horizons nouveaux et contribué puissamment au progrès de nos connaissances sur la matière.

C'était un ami sincère de notre pays et de nos savants. Notre pays et notre académie ont montré que cette amitié était réciproque. Il fut notre Associé et reçut la Légion d'honneur.

Sir **Harold Spencer Jones.** Après des études brillantes à Cambridge et vingt années de missions et de services dans les observatoires britanniques des deux hémisphères, Spencer Jones s'impose comme un des plus grands spécialistes de l'Astronomie fondamentale. Au Cap puis à Greenwich il étudie et discute à fond les nombreux résultats d'occultations d'étoiles par la Lune. Il explique les écarts par des inégalités de l'échelle usuelle de temps solaire, inégalités provoquées par le manque d'uniformité du mouvement de la Terre. Les corrections de Spencer Jones conduisent alors à une échelle de temps qui reçoit — provisoirement — le nom de « temps des Éphémérides » et c'est l'unité de temps de cette échelle, la seconde des Éphémérides, que le Comité International des Poids et Mesures substitue en 1956 à la seconde de temps solaire moyen en usage auparavant.

L'autorité que donne une œuvre personnelle se doublait chez Spencer Jones d'un rare talent d'organisateur et d'animateur, se manifestant à l'occasion de grandes entreprises scientifiques internationales. La planète Eros devant passer en 1931 à une distance relativement faible de la Terre, l'Union Astronomique internationale confie à Spencer Jones l'organisation d'une campagne à laquelle concourent 25 observatoires. Dans le Mémoire de 1941 toutes les causes imaginables d'erreur systématique sont soumises à discussions rigoureuses et approfondies. Rappelant le rôle de Gauss dans la formation des astronomes du siècle dernier, notre confrère Danjon estime que Sir Spencer Jones s'égale ici à son grand devancier.

En 1933 Spencer Jones avait été nommé « Astronomer royal », charge qui comporte la direction de l'Observatoire de Greenwich. Il eut ainsi la lourde responsabilité d'opérer la translation de cet observatoire, gravement endommagé par les bombardements et d'installer le nouvel observatoire à Herstmonceux Castle, Sussex.

Sur la courte liste des « Astronomer royal » brillaient déjà les noms de Flamsteed, de Halley, de Bradley; nul plus que Spencer Jones n'était digne d'un tel héritage, nul n'a été plus fidèle à la vocation séculaire de l'Observatoire royal.

Erhard Schmidt avait déjà parcouru tous les échelons de la carrière de professeur lorsque en 1956 la Section de Géométrie le proposa à nos votes pour une place de Correspondant.

S'intéressant d'abord aux équations intégrales linéaires, il avait donné des méthodes de résolution universellement enseignées. Les mathéma-

ticiens les jugent comme celles qui se prêtent le mieux au calcul numérique des solutions. Passant aux équations intégrales non linéaires il avait donné, « au Circolo di Palermo » une interprétation géométrique présentée sous l'aspect vectoriel de ce qui est appelé aujourd'hui l'espace de Hilbert. Il avait imaginé la méthode d'orthonormalisation des suites de vecteurs ou de fonctions qui porte son nom.

Ses derniers travaux sont relatifs au problème global des isopérimètres dans les espaces, euclidiens ou non euclidiens (à courbure constante) à un nombre quelconque de dimensions. Il généralise ce problème et établit par une même méthode pour les espaces euclidiens, hyperboliques ou sphériques la célèbre propriété isopérimétrique que possède la sphère dans l'espace euclidien à trois dimensions et établit des inégalités isopérimétriques plus précises et plus générales.

L'œuvre d'Erhard Schmidt presque tout entière appartient aujourd'hui au patrimoine commun des mathématiciens.

Frederick John Marrian Stratton. Après un début prometteur dans lequel à l'âge de 25 ans il étudie le cas du mouvement rétrograde du 9e satellite de Saturne, puis des travaux de Spectrométrie, Stratton entreprend l'étude des novæ qui constitue son œuvre maîtresse et dégage une loi régissant les fluctuations des novæ. C'est la règle de Stratton : quand l'éclat de l'étoile augmente, son spectre évolue vers celui d'un état antérieur plus brillant, le spectre étant, en fait, une simple fonction de la magnitude.

La carrière de Stratton s'est déroulée à Cambridge d'où il dirigeait plusieurs Commissions ou Conseils internationaux. Deux jours avant sa mort, bien qu'il souffrit depuis plusieurs mois du mal qui allait l'emporter, il expédiait encore les affaires de la Commission pour l'échange des Astronomes. Il a donc servi l'Astronomie jusqu'au bout.

Son activité proprement astronomique ne fut interrompue que pendant les deux guerres. Le Colonel Stratton était justement fier de son grade et des distinctions dont il avait été jugé digne, en particulier de sa croix de la Légion d'honneur.

André Duparque est né dans le bassin houiller franco-belge, y a fait toute sa carrière et y est mort. Il était le successeur de notre confrère Pruvost à la fois dans la chaire de Géologie et à la Direction de l'Institut de la Houille.

Recherchant à améliorer nos connaissances sur les constituants de la houille en vue de fournir aux géologues des données précises sur la genèse des gisements houillers, il a indiqué aux techniciens des applications inattendues de la pétrographie à la mise en valeur des charbons et de leurs sous-produits; ses résultats sont donc aussi bien d'ordre scientifique que d'ordre économique.

Travaillant en pétrographe, Duparque réussit d'abord une adaptation à la houille des procédés métallographiques en lumière réfléchie. Il invente le polissage en bas relief en utilisant l'action abrasive du charbon lui-même. C'est un travail de quinze années. Mais l'outil est efficace et en 1934 apparaît son gros Mémoire sur la *Structure microscopique des charbons du bassin houiller du Nord et du Pas-de-Calais.*

Grâce à Duparque nous savons maintenant qu'une couche de houille est le résultat d'une double opération : Envahissement par la couverture végétale, puis destruction à l'état submergé, phénomènes qui se sont répétés autant de fois qu'il y a de veines de charbon dans un bassin houiller, les alternances se comptant par centaines dans le bassin houiller franco-belge.

Analysant la nature des débris végétaux Duparque distingue deux types de charbons fossiles et trouve des passages latéraux d'un type à l'autre dans une même couche. Partant de l'idée que les feuilles et les pollens ont dû flotter plus longtemps, donc plus loin que les bois et sclérenchymes il en déduit que l'un des types s'est formé près du rivage de la lagune, l'autre plus au large. De la pétrographie pure, il arrive à la reconstitution du paysage disparu.

Ross Granville Harrison après quelques études sur l'Embryologie des Poissons, s'attaque à des questions d'ordre général telles que l'origine du cylindraxe de la fibre nerveuse. Il est ainsi amené à isoler sur des embryons d'Amphibiens des fragments de moelle épinière, et à les faire vivre dans une goutte pendante de lymphe coagulée. C'est la première réalisation de culture *in vitro* des tissus embryonnaires. Harrison montre ensuite que la survie et la différenciation des cellules prélevées sur l'organisme nécessitent un support solide, par exemple une toile d'araignée stérilisée.

Plus tard, il soude les moitiés antérieure et postérieure de deux embryons appartenant à des grenouilles d'espèces différentes. Harrison a été un véritable pionnier dans le domaine de la greffe des organes.

Constantin Davydoff à la suite d'études brillantes à Saint-Pétersbourg et de voyages d'exploration en Palestine et dans la région de la mer Morte, commence à Sébastopol des travaux sur la régénération de divers animaux marins, puis à l'occasion d'une mission sur les côtes de Java, des Moluques et de la Nouvelle-Guinée, découvre un animal tenant à la fois des Méduses et des Cténaires.

S'accommodant mal du nouveau régime, il vient en France en 1923 et dans des conditions matérielles difficiles rédige un *Traité d'Embryologie des Invertébrés*. En 1931 il est naturalisé français et attaché au C. N. R. S. Son œuvre a pour thème fondamental l'Embryologie et l'Anatomie comparée. Les effets du jeûne prolongé des Némertes entraînant l'autophagie et amenant l'animal à un état paucicellulaire, voire unicellulaire sont découverts par Davydoff et assurent la pérennité de son nom dans les traités de Zoologie.

Marcel Dehalu, professeur, créateur d'un laboratoire, cartographe, s'attache au mouvement scientifique dans les domaines de l'Astronomie, de la Géophysique, de la Géodésie, de la Topographie et des théories einsteiniennes. Il fut secrétaire du Comité International des Poids et Mesures. En 1905 il participa à la Mission Astronomique française devant observer à Sfax une éclipse totale de Soleil, puis à diverses missions en Afrique. Il prit une part très active à la mesure d'une base de 16 km par la méthode des fils en acier invar, mit en évidence des déviations de la verticale atteignant $\pm 20''$ sur 50 km dans la région comprise entre les monts Rououenzori et le lac Albert. En Belgique il trouve plusieurs anomalies magnétiques aux environs de Liège, signale l'existence d'un pôle d'attraction magnétique aux environs de Spa et d'un pôle de répulsion aux environs de Hasselt.

Depuis 1951 il était dans nos rangs comme Correspondant. Ce fut un sincère et grand ami de la France, qui lui décerna la cravate de Commandeur de la Légion d'honneur.

Si l'année 1960 a été une année spécialement néfaste pour notre Compagnie, si elle a vu disparaître tant d'hommes dévoués à l'observation et la réflexion, elle a aussi marqué une époque dans nos façons de mesurer les phénomènes de la nature. En 1960 on a pu dire : le mètre est mort, vive le mètre! 1960 vit en effet une réunion de la Conférence Générale des Poids et Mesures, circonstance qui ne se produit que tous les six ans et

qui se caractérise par des discussions internationales relatives aux unités et aux mesures de haute précision, par des débats sur les ressources financières à prévoir pour assurer le fonctionnement d'un organisme international, enfin par une visite d'un lieu saint des métrologistes, le caveau de Breteuil à Sèvres où repose en particulier le prototype du mètre.

Ces travaux ont été dirigés par leur animateur, notre confrère Danjon, président du Comité International des Poids et Mesures qui en a rendu compte dans la séance du 24 octobre.

D'après le rapport de M. Howlett présentant les propositions du Comité International, un des objectifs de la Conférence était de réaliser « un rêve de la science de la Métrologie depuis 1827 » c'est-à-dire depuis Babinet et ce rêve était « l'établissement du mètre sur une longueur d'onde de lumière ». Après de nombreuses années de travaux d'extrême précision, ce rêve a été réalisé par un vote unanime des représentants de 32 pays, le 14 octobre à 18 h. Ce vote a été suivi d'acclamations d'estime et de sympathie pour le Comité International et pour son Président, notre confrère Danjon. Les métrologistes, traitant de sujets de métrologie savent se mettre d'accord. Il n'en est pas de même lorsqu'il s'agit de questions d'administration et de finance, surtout lorsque l'unanimité est exigée par le règlement. Les discussions internationales et interminables sur ces sujets donnaient à un observateur la possibilité de faire d'intéressantes remarques, qui ne pourront être complètement exploitées qu'après publication des procès-verbaux, ce qui ne saurait tarder. Le problème est pourtant bien posé : Sachant qu'un règlement fait par les hommes de 1875 a permis les grands résultats qu'on sait, les hommes de 1960 ont-ils la possibilité d'en faire un meilleur ? Une question bien posée n'est pas pour celà à moitié résolue surtout si la question touche à tout, ce qui est ici le cas et si l'homme continue à s'embarrasser lui-même dans une infinité de questions. A l'heure actuelle on compte en moyenne 1 200 congrès internationaux par an et huit à dix fois plus de congrès nationaux sur tous les sujets. Le besoin s'est ainsi fait sentir de réunir un Congrès des organisateurs et techniciens des congrès internationaux. La deuxième réunion de ce congrès s'est tenue à Lausanne en 1960. Une condition importante pour qu'un congrès soit un succès est que le temps soit beau. Nous ne nous étonnerons donc pas si nous recevons l'annonce d'un Congrès de météorologues conseils en matière d'organisation de congrès.

La conférence du mètre n'a pas profité des enseignements du Congrès des organisateurs de congrès et n'avait pas besoin du beau temps pour

clôturer ses travaux qui comme je l'ai dit ne comportaient qu'une excursion souterraine. La visite du caveau présentait un caractère plus que solennel puisqu'elle ne se produit que tous les deux ans. Dans les classes élémentaires on doit savoir réciter que le mètre étalon est en platine iridié et qu'il est déposé au pavillon de Breteuil, mais seuls quelques esprits curieux savent que les prototypes sont contenus dans un coffre-fort, que le coffre-fort n'est accessible qu'après ouverture de deux portes de fer et qu'il faut pour ouvrir les portes réunir trois clefs dont une est confiée au Directeur du Bureau, une au Président du Comité International et une au Directeur des Archives de France. La visite s'est effectuée dans le recueillement et il sera intéressant dans quelques années de demander aux visiteurs survivants de 1960 un récit écrit de ce qu'ils ont remarqué ou éprouvé à cette occasion, sujet intéressant pour ceux que préoccupe la question de mesurer le degré de confiance à donner à un document historique.

Satisfaisant maintenant aux besoins des physiciens, les nouvelles définitions du mètre et de la seconde n'apporteront aucun trouble aux mesures de la vie courante. Elles étonneront peut-être par le nombre de chiffres significatifs qu'elles comportent, mais ces nombres de chiffres sont caractéristiques de notre époque. Nous vivons en un temps où l'état d'avancement de nos connaissances peut encore s'évaluer en parlant séparément d'espace et de temps. Pour le temps, nous sommes à une époque où la millimicroseconde est encore considérée comme intéressante; il paraît, en effet, en moyenne chaque mois un ou deux Mémoires sur la millimicroseconde. Pour nos successeurs immédiats l'intérêt se portera sur des durées moyennes de vie mesurées en milliardièmes de seconde. Et de même pour les espaces c'est 10^{-13} qu'il est nécessaire de manipuler pour avoir une idée sur les interactions entre protons. Que diront nos successeurs dans vingt ans, alors qu'ils auront résolu tous les problèmes que posent les signaux de reconnaissance entre touristes de matière et touristes d'anti-matière ? car il les auront résolus si « l'accélération du progrès scientifique » ou la « cadence follement rapide » d'extension de nos connaissances se maintiennent.

Mais qu'entendent ces observateurs qui parlent d'accélération du progrès scientifique et comment peut-on mesurer cette accélération ? Ne devons-nous pas croire qu'ils parlent ici de quelque chose qu'ils n'ont pas mesuré et alors nous ne pouvons comprendre de quoi ils parlent, car nous sommes ici dans une académie des sciences et non dans une académie de la Science.

La nouvelle définition du mètre ne rompra pas avec des habitudes invétérées, elle n'est donc pas exposée aux mêmes lenteurs que l'adaptation à la nouvelle unité monétaire, lenteurs signalées récemment par notre Secrétaire perpétuel. Mais ne devons-nous pas remarquer, en opposition avec l'impression d'accélération du progrès, la lenteur avec laquelle les notions scientifiques passent dans les usages. Il y a plusieurs siècles un élève était puni de longues privations de sortie pour avoir dit que la Terre tournait et que le Soleil ne se lève ni ne se couche. Or, à l'heure actuelle où nous nous préparons au quatrième centenaire de la naissance de Galilée, dans les annuaires les plus scientifiques et les plus précis on trouve encore des tableaux intitulés : heures de lever et de coucher du Soleil. Nous nous comprenons cependant; certes nous avons fait des progrès, mais combien sont encore à faire ! Devons-nous alors transformer en conclusion l'exorde respectable : Vanité des Vanités ? Ce serait mal mesurer le mérite de nos illustres prédécesseurs, mais ce serait surtout mettre en doute la valeur de nos successeurs.

Concluons donc plutôt : que les efforts des jeunes doivent être encouragés, leurs premiers résultats récompensés. La liste de leurs succès est fort belle et M. le Secrétaire perpétuel aura maintenant le plaisir de nous présenter avec les noms des fondateurs de prix ceux des heureux lauréats, associant ainsi les soleils éteints qui eurent confiance en l'avenir de la Science et les soleils levants qui mûriront les moissons de demain.

PRIX ET SUBVENTIONS ATTRIBUÉS EN 1960.

MATHÉMATIQUES.

Commissaires : MM. J. Hadamard, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, J. Pérès, R. Garnier, J. Leray, M. Fréchet.

PRIX PONCELET (2.000 NF). — Le prix est décerné à M. **Paul Dubreil**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de ses travaux d'algèbre. *Rapporteur :* M. R. Garnier.

PRIX CARRIÈRE (900 NF). — Le prix est décerné à MM. **Robert Croisot**, professeur à la Faculté des sciences de Besançon, et **Léonce Lesieur**, professeur à la Faculté des sciences de Poitiers, pour leurs travaux sur la théorie des Idéaux. *Rapporteur :* M. J. Leray.

MÉCANIQUE.

Commissaires : MM. A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, J. Leray.

PRIX MONTYON (2.800 NF). — Le prix est décerné à M. **Henri Cabannes**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux sur la mécanique des fluides. *Rapporteur :* M. J. Pérès.

PRIX HENRI DE PARVILLE (2.000 NF). — Le prix est décerné à M. **Paul Germain**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux de mécanique des fluides hypersoniques. *Rapporteur :* M. J. Pérès.

ASTRONOMIE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Fayet, P. Montel, A. Pérard, A. Danjon, J. Baillaud, A. Couder, P. Tardi, N...

PRIX LALANDE (1.200 NF). — Le prix est décerné à Mlle **Marie Bloch**, astronome-adjoint à l'Observatoire de Lyon, pour l'ensemble de ses travaux spectrophotométriques. *Rapporteur :* M. A. Couder.

PRIX PIERRE GUZMAN (4.350 NF). — Un prix est décerné à M. **Paul Muller**, astronome titulaire à l'Observatoire de Paris, pour l'ensemble de son œuvre sur les planètes, leurs satellites et les satellites artificiels. *Rapporteur :* M. A. Danjon.

PRIX DESLANDRES (2.500 NF). — Le prix est décerné à M. **Daniel Barbier**, astronome titulaire à l'Observatoire de Paris, pour ses travaux relatifs à la spectrophotométrie du ciel nocturne et des aurores. *Rapporteur :* M. A. Couder.

GÉOGRAPHIE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, É.-G. Barrillon, A. Pérard, R. Courrier, D. Cot, G. Poivilliers, H. Humbert, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart.

PRIX BINOUX (1.950 NF). — Le prix est décerné à Mme **Françoise Duclaux**, physicien-adjoint à l'Institut de météorologie et de physique du globe de l'Algérie, pour ses missions scientifiques en Afrique et à Madagascar. *Rapporteur :* M. Ch. Maurain.

NAVIGATION.

Commissaires : MM. M. de Broglie, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, É.-G. Barrillon, J. Pérès, H. Beghin, D. Cot, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart.

PRIX PLUMEY (4.600 NF). — Le prix est partagé entre :

M. **Paul Monfraix**, ingénieur de l'artillerie navale, pour ses travaux sur les compas gyroscopiques; *Rapporteur :* M. H. Beghin.

M. **Marcel Barrère**. chef de la division des recherches à l'Office national des études et recherches aéronautiques, pour ses travaux sur le perfectionnement des fusées de propulsion et des propergols. *Rapporteur :* M. M. Roy.

PHYSIQUE.

Commissaires : MM. M. de Broglie, Ch. Maurain, A. de Gramont, L. de Broglie, C. Gutton, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, F. Perrin, J.-J. Trillat, J. Lecomte, J. Laval.

PRIX GASTON PLANTÉ (2.350 NF). — Le prix est décerné à M. **Pierre Ailleret**, directeur général adjoint et délégué général aux problèmes scientifiques et techniques à l'Électricité de France, pour l'ensemble de ses travaux d'électrotechnique. *Rapporteur :* M. F. Perrin.

PRIX HUGHES (1.700 NF). — Le prix est décerné à M. **Paul Croce**, agrégé de physique, chargé de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur les couches minces. *Rapporteur :* M. A. de Gramont.

PRIX PAUL MARGUERITE DE LA CHARLONIE (4.500 NF). — Le prix est décerné à M. **Bernard Grégory**, professeur à l'École polytechnique, pour ses découvertes relatives aux mésons lourds et aux hypérons. *Rapporteur :* M. L. Leprince-Ringuet.

PRIX DU GÉNÉRAL FERRIÉ (900 NF). — Le prix est décerné à M. **Joseph Taillet**, ingénieur au Commissariat à l'énergie atomique, pour la conception et la réalisation de l'équipement haute fréquence du synchrotron de Saclay. *Rapporteur :* M. F. Perrin.

CHIMIE.

Commissaires : MM. G. Bertrand, M. Delépine, J. Duclaux, A. Portevin, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, Ch. Dufraisse, G. Chaudron, G. Champetier.

PRIX MONTYON DES ARTS INSALUBRES (2.800 NF). — Le prix est décerné à M. **André Quevauviller**, professeur à la Faculté de pharmacie de Paris, pour ses travaux d'hygiène générale et sur la sécurité du voisinage industriel. *Rapporteur :* M. P. Pascal.

FONDATION CAHOURS (800 NF). — Un prix est décerné à M. **Paul Cadiot**, chef de travaux à la Faculté des sciences de Paris, pour ses synthèses de corps acétyléniques et de cumulènes. *Rapporteur :* M. Ch. Dufraisse.

MÉDAILLE BERTHELOT. — La médaille est décernée à M. **Jean Flahaut**, lauréat du prix Jean-Baptiste Dumas. *Rapporteur :* M. G. Chaudron.

PRIX ÉMILE JUNGFLEISCH (8.000 NF). — Le prix est décerné à feu **Raymond Delaby**, professeur à la Faculté de pharmacie de Paris, pour l'ensemble de ses travaux de chimie organique. *Rapporteur :* M. M. Delépine.

PRIX JEAN-BAPTISTE DUMAS (800 NF). — Le prix est décerné à M. **Jean Flahaut**, professeur à la Faculté de pharmacie de Paris, pour ses travaux sur les composés sulfurés. *Rapporteur :* M. G. Chaudron.

GÉOLOGIE.

Commissaires : MM. Ch. Jacob, F. Grandjean, R. Courrier, P. Fallot, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau, G. Delépine, L. Moret, J. Wyart.

PRIX JAMES HALL (800 NF). — Le prix est décerné à M. **Charles Delattre**, professeur sans chaire à la Faculté des sciences de Lille, pour ses travaux sur les terrains dévoniens et carbonifères du Massif armoricain. *Rapporteur :* M. P. Pruvost.

PRIX CARRIÈRE (900 NF). — Le prix est décerné à M. **Robert Gay**, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, pour ses travaux de cristallographie. *Rapporteur :* M. J. Wyart.

FONDATION LUCIEN CAYEUX (800 NF). — Un prix est décerné à M. **Marcel Lanteaume**, chef de travaux à l'École nationale supérieure des mines, pour ses observations géologiques. *Rapporteur :* M. J. Wyart.

FONDATION PAUL FALLOT (530 NF). — Les arrérages de la fondation sont attribués à M. **Michel Leikine**, licencié ès sciences, pour ses recherches dans le Rif septentrional du Maroc. *Rapporteur :* M. P. Fallot.

PHYSIQUE DU GLOBE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, A. Pérard, R. Courrier, G. Darrieus, G. Ribaud, P. Tardi, A. Léauté, J. Lecomte.

PRIX LÉON GRELAUD (1.000 NF). — Le prix est décerné à M. **Jacques Blamont**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Paris, pour ses recherches sur la haute atmosphère à l'aide des nuages de sodium. *Rapporteur :* M. Ch. Maurain.

BOTANIQUE.

Commissaires : MM. G. Bertrand, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, Ph. Guinier, L. Plantefol, R. Gautheret.

PRIX DESMAZIÈRES (2.100 NF). — Le prix est décerné à M. **Émile Manguin**, ancien chef des Serres au Muséum national d'histoire naturelle, pour l'ensemble de son œuvre sur les Diatomées vivantes et fossiles. *Rapporteur :* M. R. Heim.

PRIX FOULON (2.500 NF). — Le prix est décerné à feu **Jean Arènes**, assistant au Muséum national d'histoire naturelle, pour l'ensemble de ses recherches de taxinomie et de paléontologie végétale. *Rapporteur :* M. H. Humbert.

ZOOLOGIE.

Commissaires : MM. P. Portier, É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, Ch. Champy, E. Fauré-Fremiet.

PRIX JEAN THORE (800 NF). — Le prix est décerné à M. **Sabbas Ghelelovitch**, assistant à l'Institut Pasteur, pour ses travaux sur les tumeurs héréditaires d'une souche de la petite mouche du vinaigre *Drosophila melanogaster*. *Rapporteur :* M. É. Roubaud.

PRIX FOULON (2.500 NF). — Le prix est décerné à M. **Philippe Ravoux**, professeur honoraire au Collège moderne de Dijon, pour ses travaux sur la segmentation des Myriapodes. *Rapporteur :* M. L. Fage.

ÉCONOMIE RURALE.

Commissaires : MM. G. Bertrand, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, M. Lemoigne, Ph. Guinier, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, C. Bressou, M. Fontaine.

PRIX FOULON (2.500 NF). — Le prix est décerné à M. **Robert Mayer**, directeur de la station centrale à l'Institut de la recherche agronomique à Versailles, pour l'ensemble de ses travaux sur l'amélioration des plantes et notamment du Blé et des fourrages. *Rapporteur :* M. M. Lemoigne.

MÉDECINE ET CHIRURGIE.

Commissaires : MM. P. Portier, E. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, J. Tréfouël, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy, Ch. Champy, F. de Gaudart d'Allaines.

PRIX MONTYON (5.000 NF). — Le prix est décerné à M. **Bernard Halpern**, directeur de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux de médecine expérimentale et en particulier sur le système réticulo-endothélial. *Rapporteur :* M. F. de Gaudart d'Allaines.

PRIX BRÉANT (3.600 NF). — Un prix est décerné à M. **Nguyen Buu-Hoi**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux de chimiothérapie de la lèpre. *Rapporteur :* M. A. Lacassagne.

PRIX GODARD (1.450 NF). — Le prix est décerné à M. **Jean Hamburger**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, pour ses travaux sur la transplantation du rein, le rein artificiel et une maladie nouvelle des reins. *Rapporteur :* M. L. Binet.

PRIX DU BARON LARREY (1.450 NF). — Le prix est décerné au Médecin-Commandant **Gabriel Duchesne**, attaché au Laboratoire de recherches du Val-de-Grâce, pour ses recherches d'hygiène et ses efforts dans la métropole et en Algérie pour la réanimation des blessés de guerre. *Rapporteur :* M. L. Binet.

PRIX ALFRED DUTENS (1.850 NF). — Le prix est décerné à M. **André Djourno**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, pour ses travaux d'électrothérapie, en particulier ceux appliqués à l'audition. *Rapporteur :* M. L. Binet.

PRIX JEAN DAGNAN-BOUVERET (3.700 NF). — Le prix est décerné à M. **André Sicard**, chirurgien de l'hôpital Beaujon, pour son ouvrage intitulé : *Chirurgie du rachis. Rapporteur :* M. L. Bazy.

CANCER ET TUBERCULOSE.

Commissaires : MM. L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy, Ch. Champy.

FONDATION ROY-VAUCOULOUX (2.300 NF).— Un prix est décerné à M. **François Baclesse**, chef de service du Radiodiagnostic et de la Radiothérapie à la Fondation Curie, pour son ouvrage sur les *Tumeurs malignes du pharynx et du larynx. Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX LOUISE DARRACQ (900 NF). — Le prix est décerné à M. **Philippe Vigier**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses études expérimentales des cancers à virus. *Rapporteur :* M. A. Lacassagne.

PHYSIOLOGIE.

Commissaires : MM. P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, G. Guillain, R. Fabre.

PRIX MONTYON (2.800 NF). — Le prix est décerné à M. **Yves Laporte**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Toulouse, pour ses travaux de neurophysiologie. *Rapporteur :* M. P.-P. Grassé.

PRIX L. LA CAZE (4.600 NF). — Le prix est décerné à M. **Roger Guillemin**, directeur à l'École pratique des hautes études, attaché au Laboratoire de morphologie expérimentale et endocrinologie au Collège de France, pour ses travaux sur les rapports hypothalamo-hypophysaires. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX FANNY EMDEN (1.680 NF). — Le prix est décerné à M. **Robert Molimard**, assistant à la Faculté de médecine de Paris, pour ses recherches sur la régulation des masses parenchymateuses dans l'organisme. *Rapporteur :* M. L. Binet.

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

Commissaires : MM. L. de Broglie, É.-G. Barrillon, A. Portevin, A. Pérard, R. Courrier, P. Chevenard, G. Darrieus, G. Poivilliers, H. Parodi, R. Perrin, A. Léauté.

PRIX CAMÉRÉ (2.000 NF). — Le prix est décerné à M. **Fernand Dumas**, directeur régional de la navigation, à Lille, pour ses travaux d'art et l'amélioration des canaux du Nord. *Rapporteur :* M. A. Caquot.

PRIX CHARLES FRÉMONT (800 NF). — Le prix est décerné à M. **Adrien Saulnier**, ingénieur, chef de la Section de Métallurgie physique à la Société Péchiney, pour l'ensemble de ses travaux sur la structure des métaux et des alliages. *Rapporteur :* M. J.-J. Trillat.

STATISTIQUE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, M. Fréchet, R. Brard.

PRIX MONTYON (2.800 NF). — Le prix est décerné à M. **Roger Huron**, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse, pour l'ensemble de ses travaux de statistique. *Rapporteur :* M. P. Montel.

HISTOIRE ET PHILOSOPHIE DES SCIENCES.

Commissaires : MM. G. Bertrand, L. de Broglie, G. Julia, A. Denjoy, R. Courrier, R. Heim, R. Garnier, M. Fréchet; J. Rueff, G. Berger, R. Poirier.

PRIX HENRI POINCARÉ (2.000 NF). — Le prix est décerné à M. **Émile Guyénot**, membre non résidant de l'Académie des sciences, professeur à l'Université de Genève, pour ses travaux et publications sur l'histoire et la philosophie des sciences. *Rapporteur :* M. L. de Broglie.

OUVRAGES DE SCIENCES.

Commissaires : MM. É.-G. Barillon, L. Hackspill; L. de Broglie, R. Courrier; G. Ribaud, L. Fage, A. Pérard.

PRIX HENRI DE PARVILLE (1.850 NF). — Le prix est décerné à M. **Armand Hampé**, professeur au Lycée Fustel de Coulanges, à Strasbourg, pour son travail intitulé : *Étude expérimentale sur le développement de la patte de l'embryon de Poulet. Rapporteur :* M. Em. Fauré-Frémiet.

PRIX GÉNÉRAUX.

PRIX FONDÉ PAR L'ÉTAT : GRAND PRIX DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES (20.000 NF). — Commissaires : MM. L. de Broglie, J. Hadamard, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, R. Garnier, M. Fréchet; H. Villat, A. Caquot, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, J. Leray; Ch. Maurain, G. Fayet, A. Danjon, J. Baillaud, A. Couder, J. Coulomb; É.-G. Barrillon. D. Cot, G. Poivilliers, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart; G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, F. Perrin, J.-J. Trillat, J. Lecomte, J. Laval; M. de Broglie, A. de Gramont, Ch. Camichel, C. Gutton, J. Duclaux, A. Pérard, G. Darrieus, H. Parodi, G. Dupouy, P. Dassault, L. Néel, L. Escande, R. de Mallemann, A. Léauté, H. Milloux.

Le prix est décerné à M. **Szolem Mandelbrojt**, professeur au Collège de France pour l'ensemble de ses travaux mathématiques. *Rapporteur :* M. P. Montel.

PRIX BORDIN (2.650 NF). — Commissaires : MM. Ch. Maurain, A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Portevin.

Le prix est décerné à MM. **Charles Debray**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, et **Pierre Housset**, docteur en médecine, pour leurs appareils relatifs à l'endoscopie. *Rapporteur :* M. A. de Gramont.

PRIX VAILLANT (3.000 NF). — Commissaires : MM. G. Bertrand, M. Delépine, L. Binet, A. Portevin, R. Courrier, L. Hackspill, R. Heim, R. Fabre.

Le prix est décerné à Mme **Jacques Duclaux**, née **Alma Dobry**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour l'ensemble de ses travaux sur les aspects de la physicochimie des Macromolécules. *Rapporteur :* M. R. Fabre.

PRIX PETIT D'ORMOY (7.300 NF). — Commissaires : MM. M. Delépine, É. Roubaud, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, Ch. Champy, Ph. Guinier, R. Fabre.

Le prix est décerné à M. **Edgar Lederer**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de ses travaux de bio-chimie et sa contribution importante à l'usage de la chromatographie. *Rapporteur :* M. M. Delépine.

PRIX LE CONTE (18.000 NF). — Commissaires : MM. É.-G. Barrillon, L. Hackspill, L. de Broglie, R. Courrier.

Le prix est décerné à Mlle **Marguerite Perey**, professeur à la Faculté des sciences de Strasbourg, pour ses travaux de chimie nucléaire. *Rapporteur :* M. L. de Broglie.

PRIX PARKIN (1.180 NF). — Commissaires : MM. G. Bertrand, M. Delépine, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, L. Hackspill, R. Heim, J. Tréfouël.

Le prix est décerné à MM. **Jean Cheymol**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, et **Pierre Chabrier de Lassaunière**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour l'ensemble de leurs travaux de chimie appliquée à la thérapeutique. *Rapporteur :* M. M. Delépine.

PRIX SAINTOUR (1.850 NF). — Commissaires : MM. Ch. Maurain, A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, G. Ribaud.

Le prix est décerné à M. **Jean Courbon**, professeur à l'École nationale des Ponts et chaussées, pour le percement du tunnel sous-marin de La Havane. *Rapporteur :* M. A. CAQUOT.

PRIX LONCHAMPT (3.650 NF). — Commissaires : MM. G. Bertrand, M. Delépine, L. Binet, R. Courrier, G. Guillain, R. Souèges, R. Heim, R. Fabre.

Le prix est décerné à M. **André Lemaire**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, pour ses travaux sur la cause des artérites et de l'athérosclérose. *Rapporteur :* M. L. BINET.

PRIX DE Mme VICTOR NOURY (900 NF). — Commissaires : MM. É.-G. Barrillon, L. Hackspill; L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, G. Bertrand.

Le prix est décerné à M. **Jean Ternisien**, administrateur du Centre de recherches de la Société nationale des pétroles d'Aquitaine, pour ses travaux sur la catalyse et la corrosion. *Rapporteur :* M. J.-J. TRILLAT.

PRIX MARQUET (1.750 NF). — Commissaires : MM. A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, G. Ribaud, R. Garnier, M. Fréchet, J. Lecomte.

Le prix est décerné à M. **Alexandre Favre**, professeur à la Faculté des sciences de l'Université d'Aix-Marseille, pour ses travaux de mécanique des fluides. *Rapporteur :* M. H. VILLAT.

PRIX CHARLES-LOUIS DE SAULSES DE FREYCINET. — Commissaires : MM. É.-G. Barrillon, L. Hackspill, L. de Broglie, R. Courrier ; A. Caquot, G. Bertrand.

Un prix de 5.000 NF est décerné à M. **Louis Gallien**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux d'analyse des effets des hormones stéroïdes dans la différenciation sexuelle des Amphibiens. *Rapporteur :* M. R. COURRIER.

Un prix de 1.000 NF est décerné à M. **Félix Eugène**, ingénieur militaire en chef de 2e classe de l'armement, pour ses travaux sur la coupe des outils et l'usinage des matériaux métalliques. *Rapporteur :* M. A. PORTEVIN.

PRIX MILLET-RONSSIN (1.600 NF). — Commissaires : MM. R. Courrier, Ch. Jacob, G. Delépine; R. Souèges, R. Heim ; É. Roubaud, L. Fage.

Le prix est décerné à M. **Raymond-Hamet**, docteur en médecine et docteur ès sciences, pour ses études du système nerveux végétatif et des produits pharmaceutiques d'origine végétale. *Rapporteur :* M. R. SOUÈGES.

PRIX DU GÉNÉRAL MUTEAU (1.200 NF). — Commissaires : MM L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Pérard, G. Darrieus, P. Dassault.

Le prix est décerné à M. **Jean-Antoine Gorjus**, ingénieur à la Société d'optique et précision de Levallois, en raison de ses travaux de télémétrie pour la défense nationale. *Rapporteur :* M. A. DE GRAMONT.

PRIX LAURA MOUNIER DE SARIDAKIS (1.200 NF). — Commissaires : MM. É.-G. Barrillon; L. de Broglie, R. Courrier; A. de Gramont, G. Ribaud; G. Bertrand, L. Hackspill; P. Portier, L. Binet.

Le prix est décerné à M. **Henri Bour**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, pour ses travaux portant surtout sur la déficience respiratoire aiguë. *Rapporteur :* M. L. BINET.

PRIX LAMB. — Commissaires : MM. L. de Broglie, A. Caquot, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Pérard, R. Courrier, M. Roy, P. Dassault, F. Perrin.

Trois prix sont décernés en récompense de travaux concernant l'énergie atomique et intéressant la défense nationale dont un de 6.000 NF à M. **Yves Rocard**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, et deux de 5.000 NF à MM. **Georges Barguillet**, directeur du Centre d'études de Vaujours, et **Pierre Billaud**, ingénieur au Commissariat à l'énergie atomique. *Rapporteur :* M. F. PERRIN.

PRIX EN HOMMAGE AUX SAVANTS FRANÇAIS ASSASSINÉS PAR LES ALLEMANDS EN 1940-1945 : RAYMOND CROLAND, PAUL REISS, FRED VLÈS, EUGÈNE WOLLMAN (1.250 NF). — Commissaires : MM. G. Delépine, L. Fage, L. Binet, R. Courrier, R. Heim, P.-P. Grassé, Ch. Champy, M. Fontaine.

Le prix est décerné à M. **Georges Cohen**, directeur de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux d'enzymologie. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX DU DOCTEUR ET DE Mme HENRI LABBÉ. — Commissaires : MM. G. Bertrand, L. Binet, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, M. Lemoigne, Ch. Champy, R. Fabre.

Deux prix de diététique, de 1.000 NF, sont décernés :

à Mlle **Marthe Broussin**, inspectrice générale de l'Enseignement technique, pour sa contribution à l'enseignement de l'alimentation rationnelle dans les collectivités et dans la vie familiale. *Rapporteur :* M. R. Fabre.

à Mme **Charles Villeneuve**, née **Élisabeth Péchenart**, sous-directrice à l'École normale supérieure de l'Enseignement technique, qui contribue à la formation des professeurs qui enseigneront l'alimentation dans les collèges techniques et les écoles de formation des cadres de l'enseignement ménager. *Rapporteur :* M. R. Fabre.

Deux prix d'enseignement ménager, de 1.000 NF, sont décernés :

à Mme **André Chervin**, née **Marcelle Perrin**, professeur au Lycée Victor-Hugo, à Paris, qui, depuis de nombreuses années, prépare les élèves au concours du professorat d'enseignement ménager. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

à Mlle **Hélène Roquelle**, directrice honoraire d'École d'enseignement ménager agricole, pour les services rendus à cet enseignement. *Rapporteur :* M. M. Lemoigne.

Un prix de chimie biologique, de 1.000 NF, est décerné à M. **Pierre Binet**, docteur en pharmacie, pour sa thèse intitulée : *Recherches sur les relations existant entre l'action diabétogène de l'alloxanne et son action sur les corps sulfhydryles. Rapporteur :* M. R. Fabre.

PRIX LOUIS BONNEAU (3.000 NF). — Commissaires : MM. É.-G. Barrillon, L. Hackspill, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Le prix est décerné à M. **Marc Julia**, chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur, pour ses recherches dans le domaine de la vitamine A et des polyènes et composés à action biologique. *Rapporteur :* M. J. Tréfouël.

PRIX ANDRÉ POLICARD-LACASSAGNE (1.200 NF). — Commissaires : MM. R. Courrier, G. Ribaud, G. Bertrand, R. Souèges, P.-P. Grassé, R. Fabre, L. Binet, J. Tréfouël, G. Dupouy.

Le prix est décerné à M. **René Cohen**, docteur ès sciences, pour ses travaux de bio-physique. *Rapporteur :* M. R. Fabre.

PRIX DE L'INSTITUT
DÉCERNÉS SUR LA PROPOSITION DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PRIX D'AUMALE (1.000 NF). — Commissaires : MM. É.-G. Barrillon, L. Hackspill, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Le prix est décerné à Mlle **Hélène Pierre Duhem**, pour sa contribution à la publication des œuvres de son père. *Rapporteur :* M. R. Garnier.

PRIX OSIRIS. — Commissaires : MM. É.-G. Barrillon, L. Hackspill, L. de Broglie, R. Courrier, L. Binet, F. de Gaudart d'Allaines.

Un prix de 10.000 NF est décerné à M. **Auguste Loubatières**, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier, pour ses travaux concernant les sulfamides hypoglycémiants et anti-diabétiques. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX DE Mme CLAUDE BERTHAULT (1.600 NF). — Commissaires : MM. É.-G. Barrillon, L. Hackspill, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Le prix est décerné à M. **Sébastien Gerber**, professeur à l'École nationale supérieure d'électrotechnique et d'hydraulique de Toulouse, pour ses études des problèmes de la stabilité des chambres d'équilibre et de l'hydraulique des milieux perméables. *Rapporteur :* M. L. Escande.

FONDATION JAFFÉ. — Commissaires : MM. É.-G. Barrillon, L. Hackspill, L. de Broglie, R. Courrier.

Deux prix de 20.000 NF sont décernés :

à M. **Bernard Decaux**, ingénieur en chef des Télécommunications, pour son activité scientifique essentiellement orientée vers les mesures de plus en plus précises de fréquences et de temps intéressant les transmissions à distance. *Rapporteur :* M. P. Tardi;

à M. **Boris Ephrussi**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de ses travaux de génétique. *Rapporteur :* M. Em. Fauré-Frémiet.

FONDS GÉNÉRAUX DE RECHERCHES SCIENTIFIQUES.

FONDATION LOUTREUIL. — Conseillers : MM. É.-G. Barrillon, L. de Broglie, R. Courrier, P. Montel, G. Bertrand, M. de Broglie.

Les subventions suivantes sont accordées :

— 4.000 NF à M. **Roger Guillemin**, directeur à l'École pratique des hautes études, pour faciliter ses recherches sur la préparation du facteur hypothalamique qui régit l'activité corticotrope de l'hypophyse;

— 5.000 NF à l'**Association française de séismologie**, pour la préparation de nouvelles expériences de séismologie expérimentale en Italie;

— 3.620 NF à l'**Institut national agronomique**, pour contribuer au développement de l'équipement audiovisuel par l'achat d'appareils de projection;

— 10.000 NF à l'**Observatoire d'Abbadia**, pour l'amélioration de son matériel;

— 3.000 NF à M. **Gaston Fayet**, membre de l'Académie des sciences, directeur de l'Observatoire de Nice, pour la préparation d'un catalogue d'étoiles intermédiaires (de $+5°$ à $+10°$ de déclinaison);

— 2.000 NF à M. **Louis Chauvois**, docteur en médecine, pour son ouvrage intitulé : *Histoire merveilleuse de la dynamo-Gramme et de son inventeur*;

— 2.500 NF à Mlle **Suzanne Delorme** et à M. **René Taton**, directeurs de la *Revue d'histoire des sciences*, pour la réunion en un volume des articles publiés à l'occasion du bi-centenaire de Réaumur;

— 5.163 NF au **Muséum national d'histoire naturelle**, pour l'achat de la nouvelle édition du *Traité de chimie*, par Paul Pascal, et de l'ouvrage *Le Houben-Weyl* consacré aux méthodes modernes de l'analyse organique;

— 1.000 NF à l'**École polytechnique**, pour sa Bibliothèque;

— 400 NF à la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale**, pour sa Bibliothèque. *Rapporteur :* M. L. de Broglie.

FONDS DES LABORATOIRES. — Commissaires : MM. É.-G. Barrillon, L. Hackspill, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, G. Bertrand.

Quatre prix de 2.000 NF sont décernés :

à M. **Guy Baron**, ingénieur à l'Institut français du pétrole, pour ses travaux de physico-chimie relatifs à la synthèse de la dolomie. *Rapporteur :* M. J. Wyart;

à M. **Paul Malliavin**, professeur à la Faculté des sciences de Caen, pour ses procédés d'extrapolation. *Rapporteur :* M. H. Milloux;

à M. **Adalbert Oudart**, directeur-adjoint du Centre d'études supérieures de mécanique, pour ses études de mécanique des fluides. *Rapporteur :* M. H. Villat;

à Mme **Étienne Wolff**, née **Émilienne Hennig**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur la différenciation sexuelle. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

Cinq prix de 1.500 NF sont décernés :

à Mme **Marc Herlant**, née **Henriette Meewis**, professeur à l'Université libre de Bruxelles, pour ses travaux sur les phénomènes neurosécrétoires chez certains insectes. *Rapporteur :* M. R. Courrier;

à Mme **Étienne Legait**, née **Hermance de Ramaix**, chargée de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour sa contribution à l'étude morphologique et expérimentale du système hypothalamo-neurohypophysaire de la poule Rhode-Island. *Rapporteur :* M. R. Courrier;

à M. **Eugène Leloup**, directeur de laboratoire à l'Institut royal des sciences naturelles de Belgique, pour ses travaux sur les Cœlentérés et les Mollusques. *Rapporteur :* M. L. Fage.

à M. **Édouard Monod-Herzen**, bibliothécaire honoraire de l'École nationale supérieure des arts décoratifs, pour ses études des formes géométriques en biologie. *Rapporteur :* M. P.-P. Grassé;

à M. **Fabien Sananès**, chargé de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux d'analyse précise et originale des phénomènes de déversement sur un barrage. *Rapporteur :* M. L. Escande.

FONDS PAUL DOISTAU-ÉMILE BLUTET. — Commissaires : MM. É.-G. Barrillon, L. Hackspill; L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, G. Bertrand.

Deux prix de 5.000 NF sont décernés :

à M. **Gilbert Cours**, directeur de l'Institut des recherches agronomiques de Madagascar, pour ses travaux relatifs à l'amélioration par sélection généalogique et hybridation du riz et du manioc. *Rapporteur :* M. H. Humbert;

à M. **Clément Duval**, directeur de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour la direction de la publication du *Dictionnaire de la chimie et de ses applications*. *Rapporteur :* M. J. Lecomte.

PRIX DES GRANDES ÉCOLES ET UNIVERSITÉS. BOURSES D'ÉTUDES ET DE VOYAGES.

PRIX LAPLACE. — La médaille est décernée à M. **Christian Marchal**, né à Beyrouth (Liban), le 15 avril 1939, sorti premier de l'École polytechnique.

FONDATION L.-E. RIVOT. — Les quatre élèves dont les noms suivent, sortis en 1960, avec le n° 1 ou 2 de l'École polytechnique, et entrés dans les Corps des mines et des ponts et chaussées, reçoivent :

— M. **Christian Marchal**, entré premier à l'École des mines, 800 NF;
— M. **Éric Baudoult d'Hautefeuille**, entré second à l'École des mines, 400 NF;
— M. **Jean-Paul Renoux**, entré premier à l'École des ponts et chaussées, 800 NF;
— M. **Jean-Claude Albouy**, entré second à l'École des ponts et chaussées, 400 NF.

FONDATION GIRBAL-BARAL (1.200 NF). — Une allocation est accordée à M[me] **Gérard Piketty**, née **Claude-Annette Rives**, agrégée de physique, qui poursuit des recherches sur la largeur de la raie de résonance magnétique du mercure en présence de gaz rares. *Rapporteur :* M. J. PÉRÈS.

FONDATION RICHARD (800 NF). — Commissaires : MM. É.-G. Barrillon, L. Hackspill, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, G. Bertrand.

Cette bourse est attribuée à M. **Claude Chassé**, licencié ès sciences, pour ses études, au Musée océanographique de Monaco, du phytoplancton méditerranéen. *Rapporteurs :* MM. L. FAGE, M. FONTAINE.

FONDS DES BOURSES. — Sur ce fonds, constitué par la réunion des ressources destinées à distribuer des bourses, il a été attribué, en 1960, une somme de 5.300 NF.

FONDS D'ASSISTANCE. — Sur ce fonds, constitué par la réunion des ressources destinées à aider les savants ou leurs familles, il a été distribué, en 1960, une somme de 29.750 NF.

LECTURE.

M. ROBERT COURRIER, Secrétaire perpétuel, lit une *Notice sur la vie et les travaux de Thomas Hunt Morgan, Associé étranger de l'Académie.* Cette Notice sera imprimée dans le recueil des *Notices et Discours,* t. IV.

L. B. R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 DÉCEMBRE 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la nouvelle année, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 4 janvier 1961 au lieu du lundi 2.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie reçoit les lettres de candidature :

— de M. **Georges Bouligand**, à la place vacante parmi les Académiciens libres, par la mort de M. *Maurice de Broglie*;

— de M. **Henri Bénard**, à la place vacante dans la Section de Médecine et Chirurgie, par la mort de M. *Charles Laubry;*

— de MM. **Paul Bastien** et **Pierre Ailleret**, à la place vacante, dans la Section des Applications de la science à l'industrie, par la mort de M. *Pierre Chevenard.*

L'Académie est invitée à former la délégation française à la 33e session de l'**Institut international de Statistique** qui aura lieu à Paris, du 29 août au 7 septembre 1961.

L'Académie est informée des Journées des **Deutschen Mathematiker-Vereinigung**, qui auront lieu à Halle, Saale, du 17 au 24 septembre 1961.

Mmes Vves **Jean Arènes**, **Raymond Delaby** adressent des remerciements pour les distinctions accordées à leurs Maris.

Mlles **Marie Bloch**, **Marthe Broussin**, Mmes **André Chervin**, **Françoise Duclaux**, **Jacques Duclaux**, Mlle **Hélène Pierre Duhem**, Mmes **Marc Herlant**, **Étienne Legait**, Mlles **Marguerite Perey**, **Hélène Roquelle**, Mmes **Charles Villeneuve**, **Étienne Wolff**, MM. **Pierre Ailleret**, **François Baclesse**, **Daniel Barbier**, **Georges Barguillet**, **Guy Baron**, **Marcel Barrère**, **Pierre Billaud**, **Pierre Binet**, **Jacques Blamont**, **Henri Bour**, **Nguyen Buu-Hoï**, **Henri Cabannes**, **Paul Cadiot**, **Pierre Chabrier de Lassaunière**, **Jean Cheymol**, **Georges Cohen**, **Gilbert Cours**, **Paul Croce**, **Robert Croisot**, **Bernard Decaux**, **Charles Delattre**, **André Djourno**, **Paul Dubreil**, **Gabriel Duchesne**,

Fernand Dumas, Clément Duval, Félix Eugène, Boris Ephrussi, Alexandre Favre, Jean Flahaut, Louis Gallien, Sébastien Gerber, Paul Germain, Sabbas Ghelelovitch, Jean Gorjus, Roger Guillemin, Émile Guyénot, Bernard Halpern, Armand Hampé, Roger Huron, Marc Julia, Marcel Lanteaume, Yves Laporte, Edgar Lederer, Eugène Leloup, André Lemaire, Léonce Lesieur, Auguste Loubatières, Paul Malliavin, Szolem Mandelbrojt, Émile Manguin, Robert Mayer, Édouard Monod-Herzen, Paul Muller, Adalbert Oudart, André Quevauviller, Philippe Ravoux, Fabien Sananès, Adrien Saulnier, André Sicard, Joseph Taillet, Jean Ternisien, Philippe Vigier adressent des remerciements pour les distinctions accordées à leurs travaux.

Mlle **Suzanne Delorme**, Mme **Gérard Piketty**, MM. **Louis Chauvois**, le Général commandant l'**École polytechnique**, le Président de l'**Institut national Agronomique**, **Michel Leikine**, **Christian Marchal**, **René Taton** adressent des remerciements pour les subventions ou allocations qui leur ont été accordées pour leurs recherches, leurs Bibliothèques ou leurs Publications.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie.

— par M. **André Danjon**, un fascicule du *Comité National Ferrié* consacré à la *Commémoration des cinquantenaires des premières émissions de signaux radiotélégraphiques pour la transmission de l'heure et la mesure des longitudes et de la création du grand poste radiotélégraphique souterrain de la Tour Eiffel*, dont il présidait les Cérémonies;

— par M. **Jean-Jacques Trillat**, une notice en *Hommage à la mémoire de Maurice de Broglie*, 1875-1960;

— par M. **Georges Chaudron**, le volume XC des Colloques internationaux du Centre international de la Recherche scientifique : *Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté*, colloque qu'il a présidé. Ce livre publié par le Centre National de la Recherche Scientifique résume les travaux du Colloque international qui s'est tenu à Paris du 12 au 14 octobre 1959. La valeur des discussions et des rapports présentés au cours de ces réunions montre que ce domaine de recherche entièrement nouveau présente un très grand intérêt scientifique et qu'il se développe rapidement.

— par M. **Henri Humbert**, la *Flore de Madagascar et des Comores* (*plantes vasculaires*), 189e famille : *Composées*, tome I, dont il est l'auteur.

— par M. **Louis Fage**, un mémoire dont il est l'auteur : *Oxycephalidæ, Amphipodes pélagiques*, no 52, 1960, de *Dana-Report*, publié par la Fondation Carlsberg.

— par M. **Serge Bernstein**, le tome III du *Recueil de ses travaux*, en langue russe.

Mme **Balthasar van der Pol** adresse en hommage les volumes 1 et 2 des *Selected scientific papers* de son Mari, qui fut Correspondant de l'Académie.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **Robert Courrier** : l'*Annuaire du Collège de France*, 60e année;

— par M. **Louis Fage** : le *Bulletin d'archéologie marocaine*, tome III, 1958-1959.

Le **Comité de Terminologie technique de l'Académie des sciences de Moscou** adresse une série de recueils de ce Comité, destinés au Comité consultatif du langage scientifique.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance;

1° *Précis de microscopie. Technique, Expérimentation, Diagnostic*, par Maurice Langeron. Septième édition.

2° Jean Pelseneer. *L'abandon de la science par le savant de génie.*

3° *Sophus Lie gesammelte Abhandlungen*, herausgegeben von Friedrich. Engel und Poul Heegaard. Siebenter Band : *Fünfunddreissig Abhandlungen aus dem Nachlass*, herausgegeben von Friedrich Engel.

4° *A study on air pollution. Diffusin and sampling*, par Louis Adolf Clarenburg (Thèse, Utrecht).

5° *The University of Glasgow through five centuries.*

6° Geological survey of Japan. *Geology and mineral resources of Japan.* Second edition. — *The geological survey of Japan, its history, organization and work*, by Katsu Kaneko.

7° *Risö. The research establishment of the Danish atomic energy commission.*

8° Académie des sciences de Bielorussie. Institut de construction et d'architecture. *Podiemno-transportnye raboty v sbornom jilichtchnom stroitel'stve* (*Travaux d'élévation et transport dans la construction d'habitations collectives*).

9° Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Volume I. *Europe*, Fascicules 1*a*, 1*b*-1*c*-1*d*, 2*a*-2*b*, 2*d*, 3*a* II, 3*a* VI, 3*b*, 4*a* I; Volume III. *Asie*, Fascicules 2*a*, 2*b*, 3*a*-3*b*, 4, 5, 6*a*, 6*b*-6*c*-6*d*, 7, 9*c*, 10*a*; Volume IV *Afrique*, Fascicules 1*a*, 2, 3, 5, 6, 7*a*, 7*b*, 8, 9, 11; Volume V : *Amérique latine*, Fascicules 2*b*, 2*c*, 3, 5*a*, 5*b*; Volume VI : *Océanie*, Fascicule 5*d*.

10° Acta Universitatis Palackianæ Olomucensis. Facultas rerum scientiarum. 1. Geographia-geologica, I; 2. Biologica, I; 3.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *L'observation de la matière vivante au moyen d'un microscope électronique fonctionnant sous très haute tension.* Note de MM. **Gaston Dupouy**, **Frantz Perrier** et **Louis Durrieu**.

En utilisant un microscope électronique fonctionnant sous une tension très élevée (650 kV à 1 MeV), il est possible d'observer et de photographier la matière vivante, par exemple des bactéries. Celles-ci se trouvent placées dans une cellule porte-objet étanche, fermée par deux fenêtres transparentes aux électrons et suffisamment résistantes pour supporter l'effet de la pression quand on introduit la cellule dans le vide.

Le microscope électronique est actuellement parvenu à un tel degré de perfectionnement qu'il donne des images d'une étonnante beauté. Son utilisation, dans divers domaines de la Science, a permis de parcourir toute une nouvelle étape vers la vision de l'infiniment petit.

Avec les meilleurs instruments le pouvoir de résolution est si élevé qu'on peut observer et photographier, dans un objet, des détails dont la taille est inférieure à 10 Å; les grossissements utiles correspondants sont de l'ordre de 1 million.

Pour obtenir d'excellentes images on doit, il est vrai, fortement diaphragmer la lentille objectif. Mais l'instrument possède alors une grande profondeur de foyer, ce qui facilite la mise au point et favorise l'observation stéréoscopique des objets.

Cependant le microscope électronique présente de graves limitations, qui restreignent encore le domaine de ses applications. Ce sont, en particulier, la nécessité d'introduire les objets dans le vide et le fait que le pouvoir de pénétration des électrons est trop faible dans la plupart des cas. Nous allons examiner cela d'un peu plus près.

a. Les électrons doivent cheminer dans un vide aussi poussé que possible, afin de n'être ni freinés, ni diffusés par des chocs avec les molécules gazeuses. Quand on introduit de la matière vivante (bactéries, cellules, etc.) dans le corps vide de l'instrument, celle-ci se dessèche : les parois des cellules éclatent sous l'effet du vide. *On ne peut observer que des objets morts.*

Une telle observation a néanmoins fourni des renseignements fort utiles, car la morphologie et les structures internes des objets observés restent décelables aux forts grossissements. C'est pour cela que la cytologie, la bactériologie, la virologie ont pu faire ces dernières années des progrès considérables, grâce au microscope électronique.

b. Un autre point névralgique en microscopie électronique est le faible pouvoir de pénétration des électrons : des bactéries dont l'épaisseur est seulement égale à 1 μ sont pratiquement très peu transparentes à des électrons de 50 kV par exemple.

c. Les examens histologiques ne peuvent se faire dans des conditions convenables qu'en réalisant, avec des microtomes spéciaux, des coupes dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques centaines d'angströms.

Dans le même ordre d'idées, la lamelle porte-objet de la microscopie classique est remplacée par un film très mince en collodion, en graphite, etc. de l'ordre de quelques centièmes de micron d'épaisseur.

Pour toutes ces raisons il avait été jusqu'ici impossible de photographier du matériel biologique vivant avec le microscope électronique.

La présente Note a pour objet de montrer que nous avons résolu, pour la première fois, ce difficile problème en utilisant un microscope électronique fonctionnant sous une tension exceptionnellement élevée.

Notre microscope est prévu pour des tensions pouvant atteindre 1 500 kV (1,5 MeV). Pour l'instant nous travaillons le plus souvent à 750 kV. Cependant nous avons déjà pu fonctionner un peu au-delà de 1 million de volts.

Il est bon de rappeler que, pour ces tensions accélératrices, les électrons sont fortement relativistes : leur vitesse peut atteindre une fraction notable de celle de la lumière.

Dans ces conditions, à la différence de potentiel V servant à accélérer les électrons il faut substituer *la différence de potentiel effective relativiste* V^*, qui est notablement plus élevée. On sait, en effet, que

$$V^* = (1 + 0{,}9785 \cdot 10^{-6}\,V)\,V.$$

Le tableau ci-dessous donne, pour différentes valeurs du potentiel accélérateur V, les valeurs correspondantes de V^*, de la longueur d'onde λ de l'onde associée aux électrons, et de $\beta = v/c$, où v et c sont respectivement la vitesse des électrons et celle de la lumière.

V............	50 kV	500 kV	750 kV	1 MeV	1,5 MeV
V^*...........	52,45 kV	744,6 kV	1,300 MeV	1,978 MeV	3,702 MeV
λ (Å).........	0,0536	0,0142	0,01075	0,00872	0,00637
$\beta = \frac{v}{c}$.......	0,413	0,863	0,914	0,942	0,967

On voit, en particulier, que pour la tension de travail de 750 kV la différence de potentiel effective relativiste est de 1,3 MeV; pour 1 million de volts, elle atteint sensiblement 2 MeV : l'effet relativiste est donc très important.

Avec des électrons de cette énergie des lames de collodion, de carbone, etc. de 600 Å sont très transparentes, et les objets d'une épaisseur de 1 μ le deviennent suffisamment pour être directement observables par transmission.

La cellule porte-objet. — Les remarques précédentes nous ont conduits à substituer au porte-objet habituel une petite boîte *étanche*, ou *cellule porte-objet* (*fig.* 1), à l'intérieur de laquelle est disposé le matériel biologique à observer.

Le spécimen à examiner est ainsi placé dans l'air, sous la pression atmosphérique normale et avec un degré hygrométrique convenable, c'est-à-dire *dans des conditions permettant aux cellules de vivre.*

Les deux pièces métalliques P_1 et P_2 portent deux faces bien planes, parallèles, au faisceau d'électrons que l'on orientera perpendiculairement. Elles sont ajustées dans G, qui les guide et assure leur centrage. Deux ouvertures cylindriques O_1 et O_2, de très petit diamètre, forment une sorte d'étroit pertuis, à travers lequel passent les électrons.

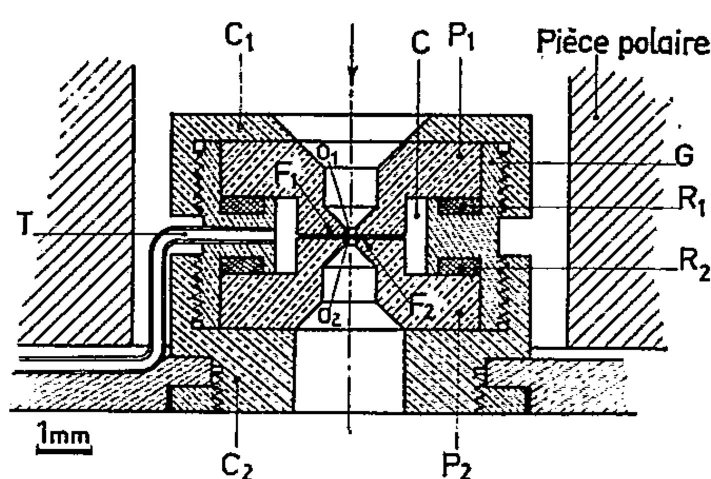


Fig. 1. — Vue en coupe de la cellule porte-objet spéciale.

Deux joints circulaires R_1 et R_2, en matière plastique, sont exactement coupés avec un emporte-pièce pour venir se loger dans deux gorges G_1 et G_2, pratiquées dans G. Ils sont destinés à assurer l'étanchéité.

Deux coiffes C_1 et C_2 se vissent sur G et jouent un double rôle : elles maintiennent en place tout l'ensemble et viennent plus ou moins comprimer R_1 et R_2.

La cavité cylindrique C entourant P_1 et P_2 forme une chambre remplie d'air en réserve.

Les faces planes et parallèles de P_1 et P_2 sont finement marbrées par rodage. On recouvre chacune d'elles d'un film très mince de parlodion-carbone, de 600 Å d'épaisseur. Ces lames, après séchage, apparaissent tendues comme des peaux de tambour sur les ouvertures O_1 et O_2; elles constituent ainsi deux fenêtres F_1 et F_2, transparentes aux électrons. (*fig.* 2).

On peut régler l'épaisseur de la lame d'air définie par la distance des deux fenêtres F_1 et F_2, en comprimant plus ou moins les joints élastiques : nous l'avons fait varier de 2 à 10 μ environ.

Il importe de réduire autant que possible la longueur du trajet des électrons dans l'air, à l'intérieur de la cellule porte-objet, afin de diminuer la diffusion et la dispersion des vitesses des électrons.

Enfin nous prévoyons une liaison permanente de l'intérieur de la cellule porte-objet avec une atmosphère d'air humide, par un canal métallique T

de section transversale minuscule, dont le diamètre intérieur n'excède pas 0,15 mm. La figure 3 représente une vue « éclatée » de la cellule, qui précise la disposition de ses diverses parties.

La construction de la cellule porte-objet comporte de nombreuses difficultés : l'une d'elles résulte du peu de place disponible, soit dans l'entrefer de l'objectif, soit dans le canal axial des pièces polaires. Son volume extérieur global est de l'ordre de 1/10e de centimètre cube seulement.

Il faut, d'autre part, que les fenêtres de la cellule, bien que d'une épaisseur infime, soient assez résistantes pour ne pas éclater sous l'effet de la pression quand on place l'ensemble dans le vide.

Après divers essais, nous avons adopté comme diamètre des ouvertures O_1 et O_2 : $d = 0,1$ mm. Dans ces conditions, la force exercée par la pression atmosphérique sur la surface de chaque fenêtre n'atteint pas 8 cg.

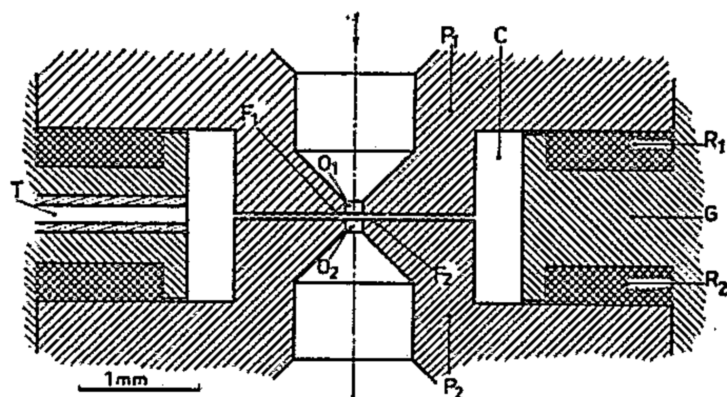


Fig. 2. — Vue plus détaillée des fenêtres porte-objet.

Le centrage des pièces doit être effectué avec une grande précision pour assurer une coaxialité aussi parfaite que possible des deux fenêtres de la cellule.

Marche d'une expérience. — Nos premières expériences portent sur l'observation de bactéries vivantes. Celles-ci sont initialement placées sur F_1 ou F_2, parfois sur F_1 et F_2 simultanément. Avec un microscope optique nous pouvons ainsi mettre successivement au point sur chacune des deux fenêtres et mesurer l'épaisseur de la lame d'air comprise entre elles.

Les divers éléments de la cellule porte-objet sont ensuite assemblés : la cellule se trouve prête pour l'observation.

Avant de soumettre les bactéries à l'action du rayonnement, nous nous sommes assurés qu'elles ne meurent pas au cours d'un séjour plus ou moins prolongé dans la cellule.

Pour cela nous avons découpé un morceau de chaque film porte-objet de dimensions inférieures au diamètre des trous O_1, O_2. Nous nous servons comme « emporte-pièce » d'un fil de tungstène de 5/100e de millimètre de diamètre. Le fil, tendu verticalement, est porté à 2 000° C. Il devient ainsi bien rectiligne sur 2 ou 3 cm de longueur.

Puis on le coupe avec des ciseaux et on le dispose verticalement sous la platine d'un microscope, à la place du condenseur, sur un support

approprié. Le pertuis de la cellule porte-objet est ensuite parfaitement centré sur l'axe du fil de tungstène. On soulève alors lentement la monture du condenseur, et le fil vient crever successivement les deux fenêtres F_1F_2, emportant la partie centrale de chacune d'elles.

On casse avec des pinces le fil porteur de bactéries et on le recueille dans le bouillon de culture.

Au cours de ces diverses opérations, effectuées sans démonter la cellule, les précautions classiques d'asepsie ont naturellement été prises.

Ces essais préliminaires ont montré que *les bactéries restent vivantes après leur séjour dans la cellule d'observation.*

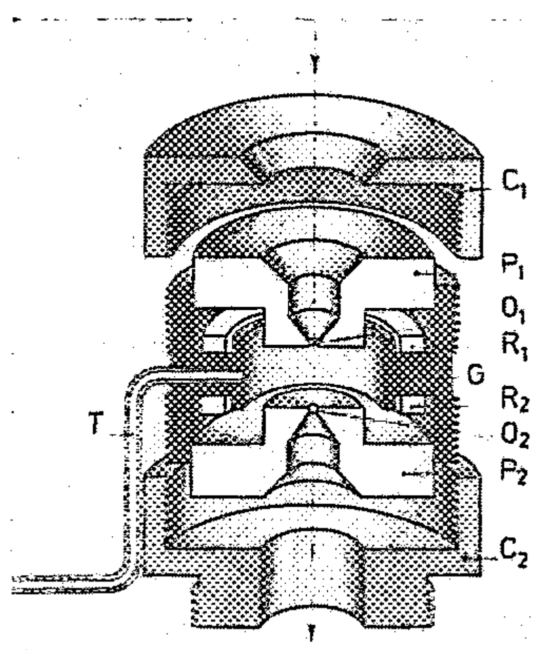


Fig. 3. — Vue « éclatée » du porte-objet spécial.

L'opération proprement dite comporte l'observation et la photographie des bactéries, dans la cellule porte-objet, avec un microscope électronique fonctionnant sous les tensions très élevées dont nous avons parlé.

La durée des poses nécessaires pour chaque photographie n'excède pas 2 à 3 s.

La section du faisceau d'électrons est légèrement supérieure au diamètre des trous des diaphragmes O_1, O_2.

Les bactéries se trouvent naturellement soumises à l'action des électrons et à celle des rayons X, qui sont produits aux points d'impact sur chaque diaphragme du pertuis.

On retire la cellule porte-objet du corps du microscope et l'on prélève les bactéries pour les mettre dans un bouillon de culture approprié en se limitant, comme précédemment, à celles qui sont situées dans la partie centrale.

Nous avons opéré sur *Corynebacterium diphteriæ, Bacillus Anthracomorphe* et *Bacillus Subtilis.*

Le résultat obtenu est le suivant : *les bactéries sont restées vivantes après irradiation,* et elles ont pu se reproduire.

Des études plus poussées devront être faites pour savoir si l'action prolongée des électrons et celle des rayons X très pénétrants qu'ils pro-

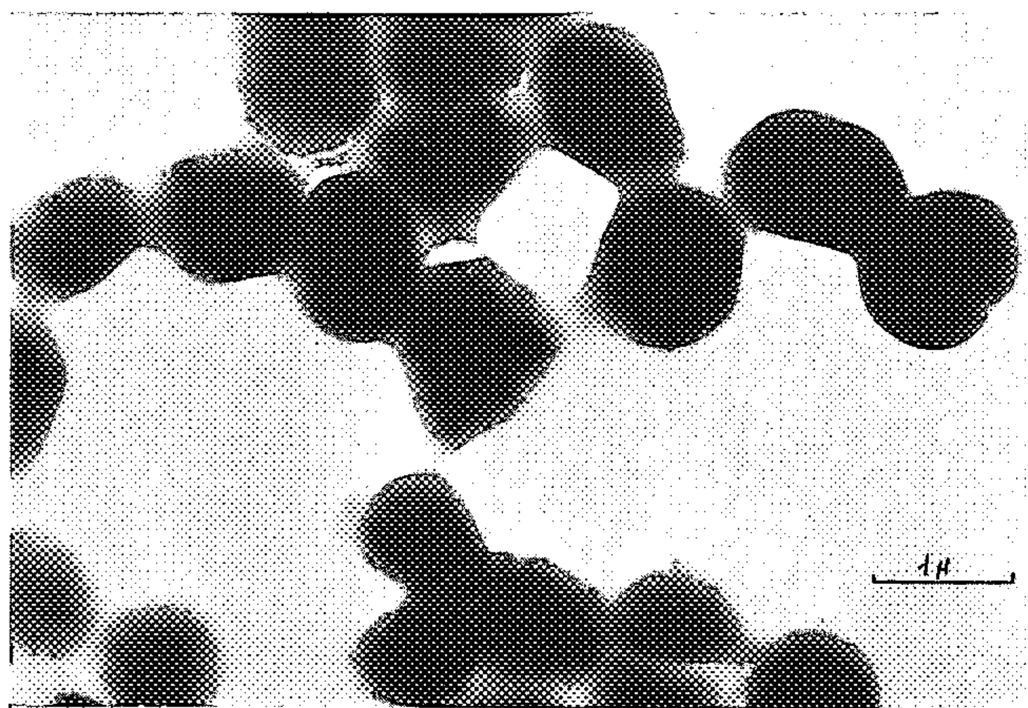


Fig. 4. — *Staphylocoques* montrant des structures internes.
Tension de travail : 750 kV.

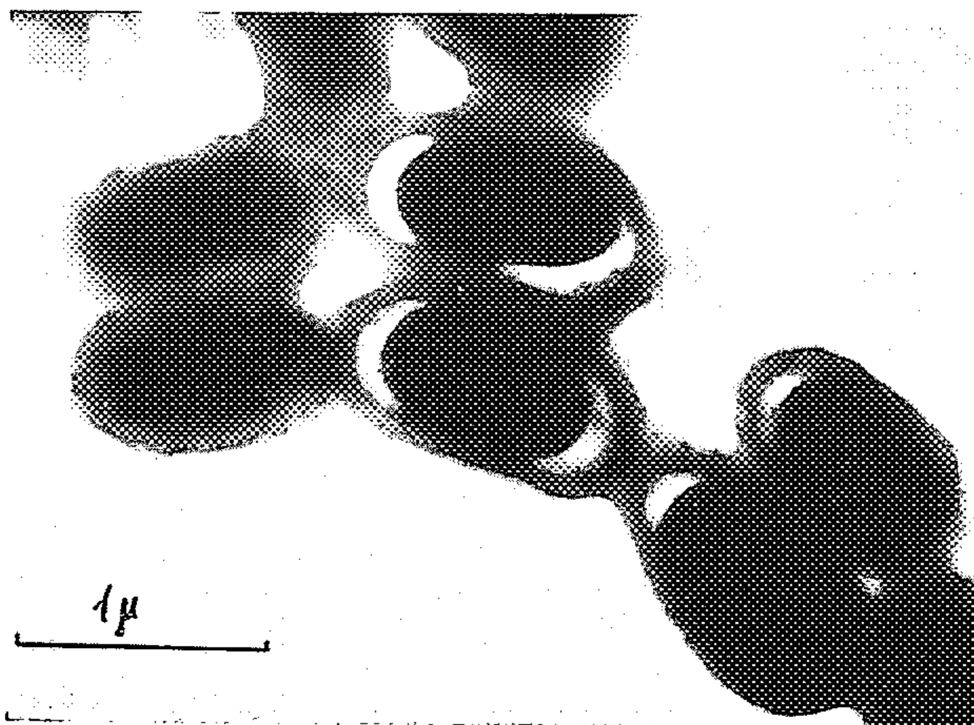


Fig. 5. — Bacille *Antracomorphe* montrant des spores.
Tension de travail : 750 kV.

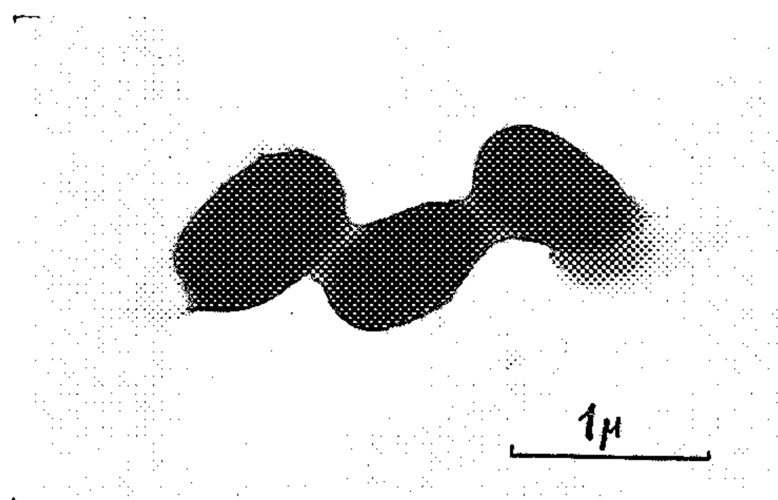


Fig. 6. — Bacille *Anthracomorphe* sur porte-objet spécial.

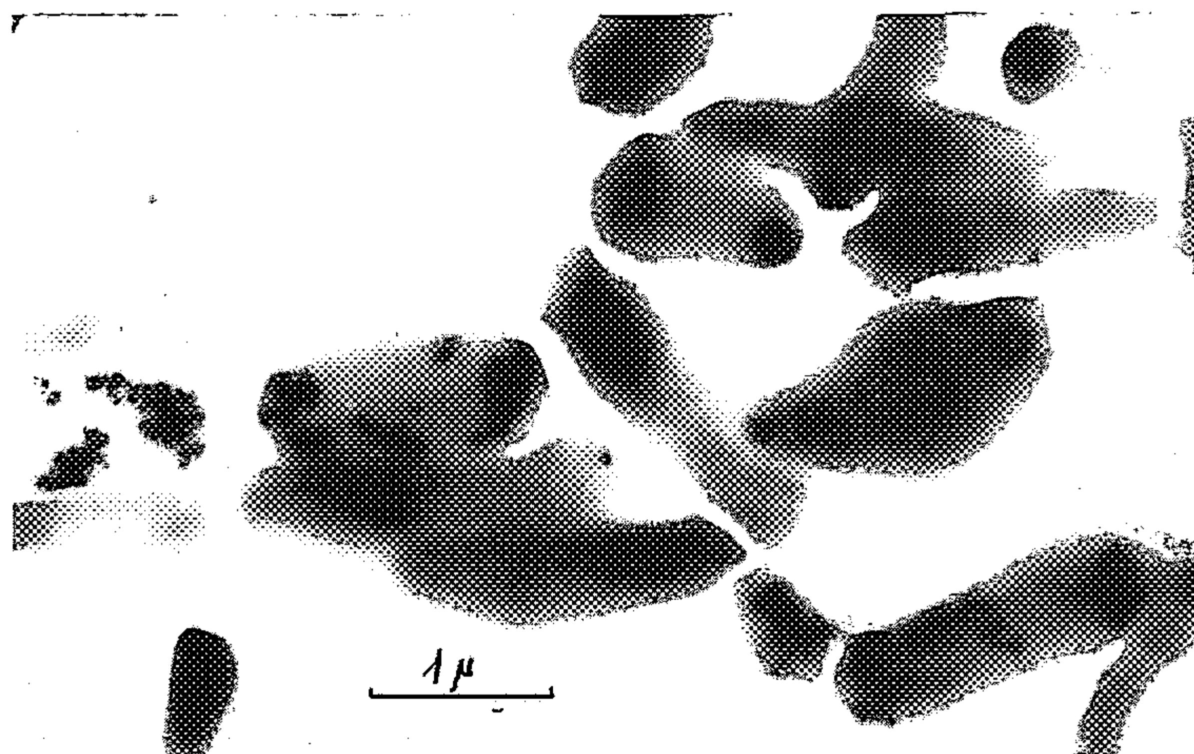


Fig. 7. — *Corynebacterium diphteriæ*, sous 650 kV.

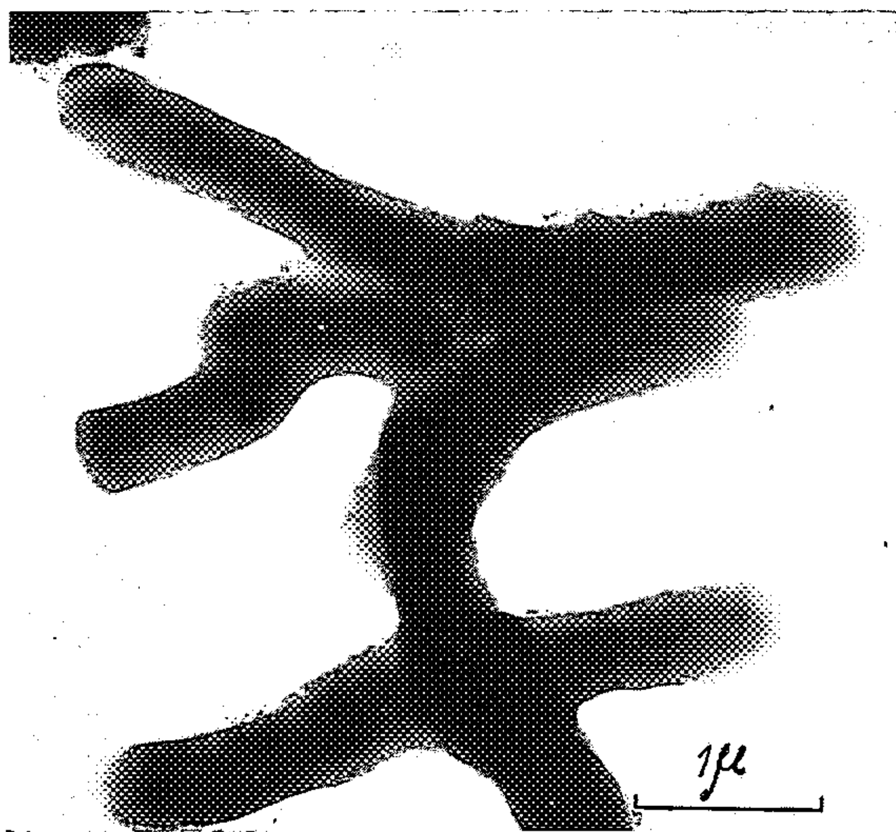


Fig. 8.

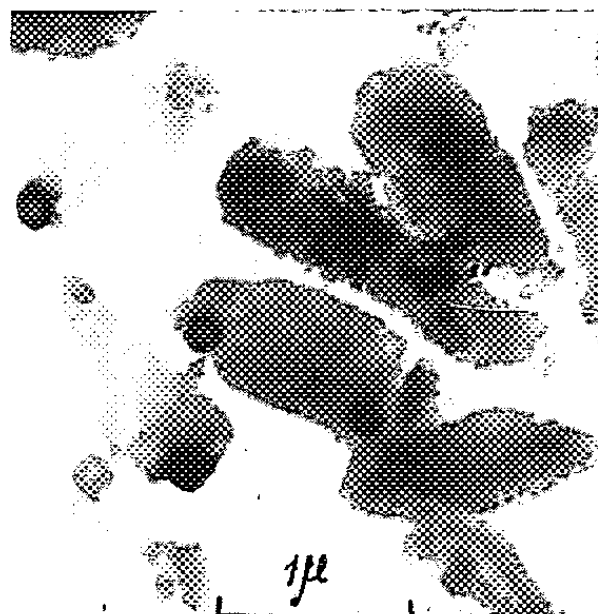


Fig. 9.

Fig. 8. — *Corynebacterium diphteriæ*, sous 650 kV.
Fig. 9. — *Corynebacterium diphteriæ* (souche ancienne), sous 750 kV.

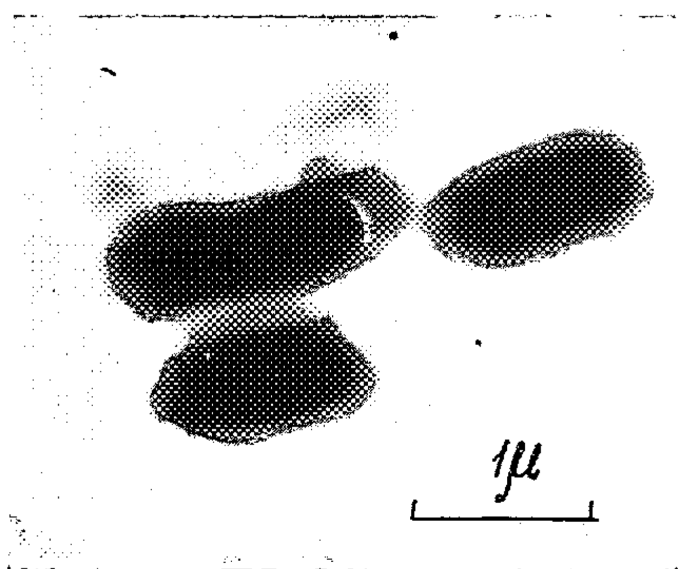


Fig. 10.

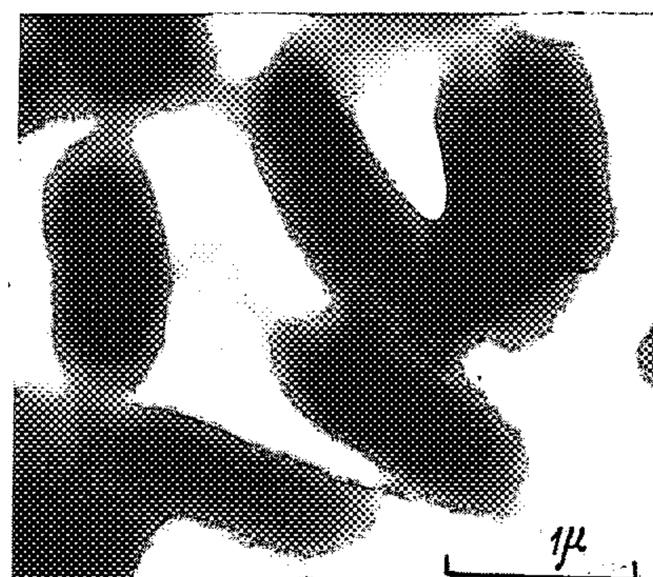


Fig. 11.

Fig. 10. — *Bacillus Subtilis*, sous 750 kV.
Fig. 11. — *Bacillus Subtilis* sur porte-objet spécial, 750 kV.

duisent provoquent des modifications morphologiques ou génétiques des bactéries.

La figure 4 représente des *Staphylocoques*. Ces bactéries sont particulièrement opaques en général; mais on peut discerner sur cette photographie des détails de structure interne : ceux-ci deviendront encore plus visibles sous des tensions de 1 million de volts.

La figure 5 montre des bactéries sporulées d'*Anthracomorphes*, ayant l'aspect d'une sorte de coquille avec son amande à l'intérieur. La photographie 6 est celle d'une autre souche d'*Anthracomorphe*, prise avec la cellule porte-objet.

Les figures 7 et 8 se rapportent à *Corynebacterium diphteriæ* (Mitis). La photographie 9 représente une souche ancienne de cette bactérie observée dans le porte-objet spécial.

Enfin les photographies 10 et 11 concernent *Bacillus Subtilis;* l'une est prise sur un porte-objet usuel, l'autre dans la nouvelle cellule porte-objet.

Ce travail a été effectué avec la collaboration du Laboratoire de Bactériologie de la Faculté de Médecine de Toulouse (Service de M. le Professeur Andrieu), qui nous a secondés dans cette tâche en nous fournissant le matériel à étudier, en indiquant à nos techniciens les précautions indispensables et en vérifiant par des méthodes éprouvées la survivance des bactéries examinées. Nous exprimons à Mme Enjalbert notre particulière gratitude.

Nous comptons observer prochainement les étapes de la vie d'une bactérie en prenant des photographies à des intervalles de temps réguliers, et pendant plusieurs heures.

La méthode que nous avons mise au point permettra, sans doute, de mener à bien de nombreuses recherches d'un grand intérêt en Biologie et en Médecine.

Remarques de M. **Louis de Broglie** *au sujet de la Note précédente.*

Il est naturel que je prenne un instant la parole après la magnifique Communication de M. Dupouy. M. Dupouy m'avait communiqué, il y a quelques jours, le texte de cette Communication et les clichés qui l'accompagnent. En en prenant connaissance, j'ai ressenti une grande admiration et un très vif enthousiasme. Le travail de M. Dupouy n'a pu être réalisé qu'au prix d'une extrême ingéniosité et seul un virtuose de la microscopie électronique tel que lui pouvait le mener à bien. Déjà de remarquables résultats sont obtenus. On va pouvoir, grâce à ce dispositif, mettre en évidence des détails de la structure des bactéries et même suivre leur évolution au cours du temps. Le travail de M. Dupouy me paraît d'une importance capitale et me semble ouvrir des domaines entièrement nouveaux à la Microscopie électronique et à ses applications biologiques ou microbiologiques.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur certaines lésions produites par les aliments qui dérivent des graines de lin.* Note de M. **Robert Courrier** et Mme **Rose Colonge.**

Des rats, nourris avec de l'huile ou des tourteaux de lin, présentent des lésions thyroïdiennes et testiculaires. Les tubes séminifères peuvent s'atrophier et la glande interstitielle subir des proliférations adénomateuses très actives.

En nourrissant des rats blancs Whistar de différents âges avec des graines de lin, ou avec de l'huile de lin obtenue à froid et répandue sur des tranches de pain, ou enfin avec des tourteaux de lin résultant d'une compression sans usage de solvant, nous avons vu apparaître, parfois au bout d'un mois, des troubles fort nets dans certains organes.

Les lésions thyroïdiennes sont très fréquentes. Les vésicules s'appauvrissent en colloïde, tandis que leur épithélium s'élève et bourgeonne. Le poids des deux lobes thyroïdiens, qui est en moyenne de 18 mg chez le sujet normal, peut atteindre 90 mg et même les dépasser. On observe aussi, plus rarement, des formations hyperplasiques qui offrent deux aspects différents : il s'agit soit de plages cellulaires pleines et compactes, sans trace de vésicule, soit d'amas bien circonscrits d'épithélium vésiculaire en prolifération active, qui renferment de la colloïde et des travées cellulaires fortement teintées par l'hématoxyline.

De telles réactions thyroïdiennes ont déjà été décrites. Leblond, Isler et Axelrad ([1]) les ont obtenues chez des rats placés sous l'influence prolongée d'une alimentation pauvre en iode. On les rencontre aussi chez les animaux soumis aux antithyroïdiens goitrogènes [H. P. Morris ([2])]. Ces substances peuvent engendrer, à la longue, des adénomes volumineux et même des tumeurs malignes.

Ces réactions thyroïdiennes et ces néoplasies sont sans doute dues à une rupture de l'équilibre endocrinien : en l'absence quasi totale des hormones thyroïdiennes, la thyréostimuline hypophysaire est surabondamment libérée, elle excite les cellules thyroïdiennes d'une façon continue.

Les propriétés goitrogènes du lin ont été déjà constatées en Nouvelle-Zélande chez le bétail nourri avec des tourteaux ([3]). On connaît depuis longtemps l'existence d'un glucoside cyanogénétique dans les graines de lin (Kohn-Abrest, 1920). On trouvera des renseignements bibliographiques dans la thèse de doctorat-vétérinaire de Jacques Gillet (Alfort, 1943) sur les intoxications du bétail par les tourteaux de lin. La présence d'un glucoside particulier, capable de libérer de l'acide cyanhydrique, peut expliquer la formation de sulfocyanates goitrogènes.

Ayant constaté la faible teneur en iode du régime, à base de tourteaux de lin, administré à nos rats, nous estimons que les lésions thyroïdiennes





Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Rat S. 98 (G × 100), mâle de 18 mois, soumis au régime expérimental pendant 3 mois. Poids des testicules : 801 et 865 mg. Un petit massif d'interstitielle entouré de tubes vides ou actifs.

Fig. 2. — Rat S. 87 (G × 100), mâle de 18 mois, soumis au régime expérimental pendant 3 mois. Poids des testicules : 2122 et 1336 mg. Une partie de tumeur interstitielle avec des tubes involués.



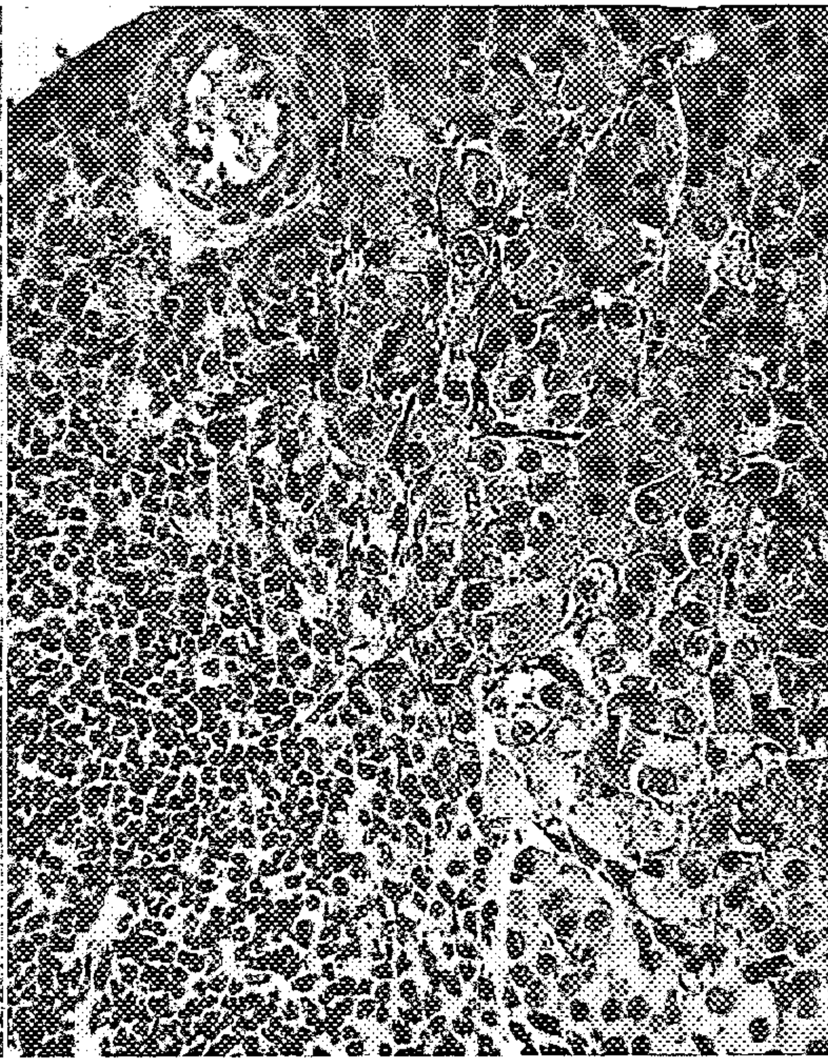


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Rat S. 299 (G × 100), mâle de 12 mois, soumis au régime expérimental pendant 6 mois. Poids des testicules : 1583 et 1550 mg. Partie d'une grosse tumeur interstitielle très vascularisée avec des tubes encore actifs à son contact.

Fig. 4. — Rat S. 87 (G × 263). Un fragment de la tumeur interstitielle, à un assez fort grossissement, avec des petites cellules et des cellules différenciées.

peuvent s'expliquer à la fois par une déficience en iode et par la présence de substances antithyroïdiennes goitrogènes. Un rapprochement peut être fait avec le goitre du soja.

Nous avons remarqué aussi que les produits dérivés du lin, absorbés en abondance par de jeunes rats, retardent leur croissance et leur maturité sexuelle. Le retard de la croissance a déjà été signalé ([4]).

Mais nous voulons insister surtout, dans cette Note, sur les lésions testiculaires obtenues; il semble en effet que celles-ci n'aient jamais été décrites à la suite de l'ingestion des dérivés du lin.

Les deux testicules du même sujet ne sont pas lésés de façon uniforme; c'est souvent la glande gauche qui est frappée la première. Dans un même testicule, on trouve côte à côte des tubes séminifères intacts et d'autres entièrement dépourvus de tout élément de la lignée spermatogénétique. Il semble qu'on surprenne les étapes successives d'une involution irrégulière, aboutissant à la disparition totale de toute activité séminale dans les deux gonades chez des adultes, qui paraissent être en bonne santé.

La lésion commence, dans l'un des testicules, par l'extrémité périphérique de quelques tubes. Sur la coupe histologique, on remarque, contre l'albuginée, des sections dépourvues de cellules spermatogénétiques et réduites au syncytium de Sertoli. On peut voir, sur des coupes assez épaisses, un même tube dont une partie, atrophiée, est réduite à l'état d'un cordon sertolien, tandis que l'autre possède encore tous les éléments de la lignée séminale. A un état plus avancé, de nombreux tubes sont vides et rétractés dans toute l'épaisseur de l'organe, mais à côté d'eux se trouvent encore des tubes d'apparence normale contenant tous les stades de la spermatogenèse y compris les spermatozoïdes. Le testicule est ensuite entièrement atteint, tous ses tubes sont réduits à l'état de cordons sertoliens; mais le partenaire, placé de l'autre côté, peut paraître intact, et l'on est surpris, au cours de l'autopsie, de trouver d'un côté (souvent à gauche) un testicule petit et de l'autre une glande de taille normale. L'ultime étape se caractérise par l'atrophie des deux gonades. On a parfois l'impression que les tubes se sont vidés si rapidement que la rétraction du testicule dans son ensemble ne s'est pas encore effectuée, en sorte que l'organe, toujours volumineux, et aux espaces intertubulaires élargis, flotte à la surface du liquide fixateur. Dans certaines portions de tubes où la spermatogenèse parait encore normale, la lumière est encombrée de cellules desquamées provenant sans doute de régions vidées situées en amont.

Dans le testicule, dont les tubes séminifères sont réduits à l'état de cordons sertoliens, la glande interstitielle ne paraît pas atteinte; elle se détache nettement dans des espaces dilatés et l'on assiste à une dissociation remarquable des constituants testiculaires qui s'accompagne d'un parfait développement des caractères sexuels secondaires : prostate et vésicules séminales sont le plus souvent fort hypertrophiées.

Parfois, cette glande interstitielle subit un développement considérable; on la voit donner naissance, en différents points d'un même testicule, à des nodules hyperplasiques qui prennent un aspect adénomateux et, dans certains cas, qui deviennent très volumineux. La lésion néoplasique peut frapper les deux testicules à la fois. Dans ces cas, les annexes sont très développées.

Nous devons rappeler ici que la réaction tumorale de l'interstitielle testiculaire peut apparaître notamment chez des souris soumises à l'influence prolongée des œstrogènes (5). On suppose qu'une telle réponse se produit par un relais hypophysaire gonadotrope. Or, on sait que certaines huiles végétales peuvent déterminer un effet œstrogène (6).

Une première extraction ne nous a pas permis de déceler un effet œstrogène dans le régime offert à nos animaux d'expérience. D'ailleurs, si une action œstrogénique prolongée aboutit à la production d'une véritable réaction tumorale de l'interstitielle testiculaire dans certaines lignées de Souris, le même traitement ne produit, dit-on, aucun effet chez le Rat (7).

On recherche activement les substances qui s'opposent à la spermatogenèse dans les laboratoires qui s'intéressent au contrôle des naissances. Parmi les travaux publiés sur le sujet, nous mentionnerons ceux de Aaes-Jorgensen et de ses collaborateurs (8), puisqu'il y est question d'huile de lin. Pour ces auteurs, les régimes renfermant des graisses hydrogénées provoqueraient la dégénérescence testiculaire et l'arrêt de la croissance, par suite d'une déficience en « acides gras essentiels ». Or, ces troubles seraient partiellement empêchés par l'adjonction d'huile de lin ou d'acide linoléique. Un tel résultat ne laisse pas de nous surprendre. Faut-il invoquer ici une question de quantité ?

Quoiqu'il en soit, il nous semble que les lésions produites par l'huile et par les tourteaux de lin sont à prendre en considération (9).

(1) *Canadian Cancer Conference*, 2, 1957, Academic Press, New York, p. 248.
(2) *Advances in Cancer Research*, 3, 1955.
(3) CARE, *N. Z. J. Sc. techn.*, 36, 1954, p. 321.
(4) CRAMPTON et coll., *J. Nutrition*, 60, 1956, p. 13.
(5) A. LACASSAGNE, *Canadian Cancer Conference*, 2, 1957, Academic Press, New York, p. 267.
(6) BOOTH, BISCOFF et KOHLER, *Science*, 131, 1960, p. 1807; LEVIN, BURNS et COLLINS, *Endocrinology*, 49, septembre 1951, p. 289.
(7) W. U. GARDNER, *Ciba Foundation*, 12, 1958, p. 239-249; R. RIVIÈRE, I. CHOUROULINKOV et M. GUÉRIN, *Bull. du Cancer*, 47, 1960, p. 55 à 87.
(8) *Proc. Society exp. Biol. and Med.*, novembre 1956, p. 175; *J. Nutrition*, nos 65 et 66, 1958.
(9) Outre ces réactions testiculaires et thyroïdiennes, nous avons remarqué des modifications hypophysaires : l'hypophyse peut être le siège d'adénomes et parfois même de carcinomes.

(*Collège de France.*)

MÉCANIQUE. — *Fluage et relaxation.* Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti.**

Parmi les phénomènes qui ont acquis récemment un grand intérêt pour les constructeurs il convient de rappeler le fluage et la relaxation se vérifiant lorsqu'on maintient constante la charge appliquée ou la déformation totale.

Nous nous proposons de démontrer que ces phénomènes peuvent être interprétés par la théorie héréditaire des déformations plastiques; et cela par un procédé tout à fait analogue à celui que nous avons exposé dans les Notes précédentes ([1]) à propos des corps soumis à des charges ou à des déformations variant linéairement dans le temps.

Il suffit d'admettre que la fonction déterminante (au lieu d'être une fonction linéaire du temps) soit constante :

$$\alpha = \mathrm{Cte}.$$

Quant au coefficient d'hérédité nous continuerons à le supposer lié au temps par une relation du type

$$f = f_1 + f_2 t + f_3 t^2 + \dots,$$

les coefficients f_1, f_2, f_3, ... étant des constantes dont les valeurs dépendent des caractéristiques du matériau et de la sollicitation qu'on lui a imposée.

La déformation plastique à un instant T peut alors s'exprimer de la manière suivante ([2]) :

$$\bar{\varepsilon}(\mathrm{T}) = \int_0^{\mathrm{T}} \alpha(f_1 + f_2 t + f_3 t^2 + \dots)\, dt = \alpha \left[f_1 \mathrm{T} + \frac{f_2}{2}\mathrm{T}^2 + \frac{f_3}{3}\mathrm{T}^3 + \dots \right].$$

Deux cas peuvent se présenter.

Premier cas : Le fluage. — La charge appliquée est constante et constante sera par conséquence la déformation élastique.

Si on l'adopte comme fonction déterminante

$$\alpha = \varepsilon,$$

la déformation totale à l'instant T pourra s'écrire sous la forme

$$\varepsilon + \bar{\varepsilon} = \alpha \left[1 + f_1 \mathrm{T} + \frac{f_2}{2}\mathrm{T}^2 + \frac{f_3}{3}\mathrm{T}^3 + \dots \right].$$

Avec des choix convenables des coefficients f_1, f_2, ... on arrive facilement à interpréter toute la série des courbes que l'expérience nous offre.

Je me rapporterai à ce propos aux plus récents documents que les chercheurs du Comité pour l'étude du fluage des métaux nous ont offert dans les *Comptes rendus de l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche scientifique dans l'industrie et l'agriculture* « *I.R.S.I.A.* » (Bruxelles, août 1960).

Des différents rapports de ces *Comptes rendus* on déduit que les courbes de fluage peuvent présenter des allures très différentes selon la nature du métal et la grandeur de la sollicitation. On y signale notamment (3) le cas des aciers de construction qui présentent une limite de fluage si la tension se maintient inférieure à la limite apparente d'élasticité; et le cas des aciers à haute résistance soumis à des tensions élevées dont la courbe de fluage tend vers une allure logarithmique.

Il n'y a pas de doute que l'expression écrite ci-dessus se prête à l'interprétation de ces différents cas; mais seulement une documentation expérimentale bien plus complète que celle dont nous disposons pourrait permettre le calcul des coefficients f_1, f_2, ... valables dans chaque cas particulier.

Deuxième cas : La relaxation. — C'est le cas que le praticien réalise dans la technique de la précontrainte. Il est caractérisé par la constance de la déformation totale.

Nous choisirons donc cette déformation totale comme fonction déterminante

$$\alpha = \varepsilon + \bar{\varepsilon}.$$

La déformation élastique pourra alors s'écrire sous la forme.

$$\varepsilon = \alpha\left[1 - f_1 T - \frac{f_2}{2} T^2 - \frac{f_3}{3} T^3 - \ldots\right].$$

Encore une fois on constatera que l'expression déduite de la théorie héréditaire se prête à l'interprétation des courbes expérimentales, telles qu'elles nous sont présentées dans le Rapport de M. Campus sur les effets des surtensions (4).

Un élément déterminant dans le choix des coefficients f_1, f_2, ... nous est offert cette fois par la condition d'existence d'une relaxation limite (5).

Soit β la valeur de cette relaxation limite

$$(0 < \beta < \alpha).$$

En adoptant

$$f_1 = f_3 = f_5 = \ldots = 0,$$

$$\frac{f_2}{2} = \frac{\alpha - \beta}{\alpha} b, \qquad \frac{f_4}{4} = -\frac{\alpha - \beta}{\alpha} \frac{b^2}{2!}, \qquad \ldots,$$

on obtient

$$\varepsilon = \alpha\left(1 - \frac{\alpha - \beta}{\alpha} bt^2 + \frac{\alpha - \beta}{\alpha} \frac{b^2}{2!} t^4 - \ldots\right)$$

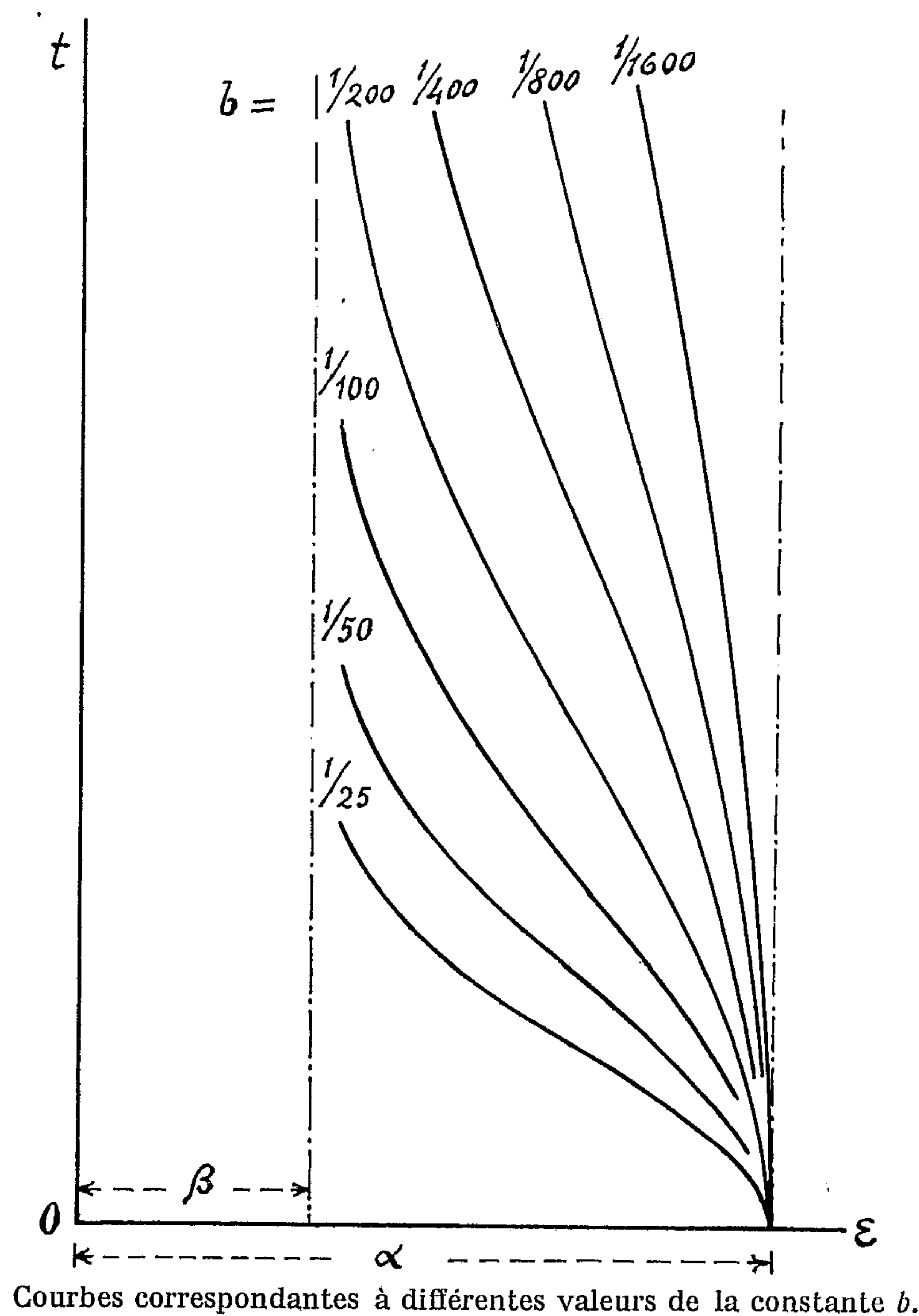
ou bien

$$\varepsilon = \beta + (\alpha - \beta) e^{-bt^2}.$$

La courbe est asymptotique à la droite $\varepsilon = \beta$ et le choix de la constante b va nous permettre de la faire correspondre aux différentes courbes expérimentales qu'on obtient pour les différents types d'acier et dans les différentes conditions initiales qui à chaque type d'acier peuvent être artificiellement créés par l'emploi des surtensions, c'est-à-dire de ces mises en tension préalables auxquelles les constructeurs aiment soumettre les armatures de

précontrainte dans le but d'en réduire le fluage qui se vérifiera sous l'action de la tension normale de pose.

Dans ce domaine les résultats de l'expérience sont assez probants. La réduction du fluage due aux surtensions n'est pas très grande, mais elle



Courbes correspondantes à différentes valeurs de la constante b.

existe. On a même pu constater qu'il y a, pour chaque type d'acier, une valeur optimale de la surtension instantanée, à laquelle on pourra désormais faire correspondre des valeurs bien déterminées des constantes β et b.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) G. COLONNETTI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2489, 3256 et 4087; 251, 1960, p. 182.

(2) G. COLONNETTI, *Les déformations non linéaires des corps solides* (*X*e *Congrès international de Mécanique appliquée*, Stresa, 31 août 1960).

(3) I.R.S.I.A., *Comptes rendus de Recherches*, Bruxelles, août 1960, nº 24, p. 58.

(4) F. CAMPUS, *Effets des surtensions* (*ibid.*, p. 46).

(5) H. L. BOURGHOFF et C. H. MATHEWSON, *Trans. A. I. M. E.*, 143, 1941, p. 50 (I.R.S.I.A., nº 11, p. 147).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE COMBINATOIRE. — *Méthode différentielle dans l'analyse combinatoire. Cas particulier de la formule de Faà di Bruno.* Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, transmise par M. René Thiry.

Opérations différentielles symétriques. Représentations des fonctions symétriques quelconques de a_i en fonctions symétriques élémentaires de ces a_i. Méthode différentielle. Exemples : fonction symétrique d'un groupe des fonctions (2) et fonction symétrique de a''(3).

1. Soient

$$I_1=\sum_i a_i,\qquad I_2=\sum_i\sum_j^{i\neq j} a_i a_j,\qquad I_3=\sum_i\sum_j\sum_k^{i\neq j\neq k} a_i a_j a_k,\qquad \ldots,\qquad I_m=a_1 a_2 a_3\ldots a_m,$$

les fonctions symétriques élémentaires I_l de m grandeurs $a_1, a_2, \ldots, a_m$, et soit $f(a_1, a_2, \ldots, a_m)$ une fonction symétrique donnée quelconque qu'on désire exprimer explicitement en fonction des I_l. Ce problème est assez ancien, on s'en est beaucoup occupé, et il semble qu'il n'y ait plus rien à trouver. Cependant on peut encore y apporter quelques progrès tant dans les méthodes que dans les résultats. Les méthodes appliquées jusqu'ici étaient, soit algébriques, soit purement combinatoires. Les premières reviennent toutes tôt ou tard à l'emploi de coefficients indéterminés. En fin de compte on égale la fonction dont on cherche la détermination, à une somme de puissances et de produits de puissances des I multipliés par des coefficients indéterminés. En donnant aux a_i certains systèmes de valeurs numériques, on arrive à un système linéaire à s inconnues, s étant le nombre des coefficients introduits. Comme ce nombre est — dans la plupart des cas pratiques — assez grand : 20, 30 ou encore plus, les calculs, quoique évidemment possibles, sont extrêmement longs et incommodes. La même chose est vraie pour le groupe des méthodes basées sur l'application directe de l'analyse combinatoire : elles ne sont simples qu'en apparence.

En Mathématique appliquée on se trouve assez souvent devant ce problème de la détermination d'une $f(a_i)$ au moyen des fonctions symétriques élémentaires I_l. En Calcul tensoriel, en Probabilité, en Mécanique et en Électrodynamique des corps non isotropes, en Cristallographie et encore dans de nombreuses autres branches des sciences appliquées, on a des problèmes de ce genre. Le calcul correspondant, toujours possible — d'après la simple théorie générale —, est loin d'être

facile à effectuer avec les méthodes que nous venons de rappeler. C'est pourquoi il est utile de chercher des méthodes nouvelles pour un tel calcul. Ce que l'auteur propose ici est une méthode différentielle dont l'essentiel est l'application pour les calculs combinatoires d'opérateurs différentiels symétriques. Parmi tous ces opérateurs éventuels, mentionnons seulement dans cette Note les plus simples d'entre eux :

$$\Delta=\sum_i \frac{\partial}{\partial a_i}, \qquad \Delta_2=\sum_i \sum_j \frac{\partial^2}{\partial a_i \partial a_j}.$$

Cette opération appliquée aux fonctions symétriques élémentaires donne $\Delta I_1 = m$, $\Delta I_2 = (m - 1)\, I_1$, ..., en général $\Delta I_l = (m - l + 1)\, I_{l-1}$.

2. A titre d'exemple cherchons les représentations (en fonctions I_l) des fonctions suivantes (de cinq arguments a_1, a_2, a_3, a_4, a_5) :

$$\begin{aligned}\varphi_k = {} & (a_1 a_2 + a_2 a_3 + a_3 a_4 + a_4 a_5 + a_5 a_1)^k + (a_1 a_3 + a_3 a_5 + a_5 a_2 + a_2 a_4 + a_4 a_1)^k \\ & + (a_1 a_2 + a_2 a_5 + a_5 a_3 + a_3 a_4 + a_4 a_1)^k + (a_1 a_3 + a_3 a_2 + a_2 a_4 + a_4 a_5 + a_5 a_1)^k \\ & + (a_1 a_2 + a_2 a_4 + a_4 a_5 + a_5 a_3 + a_3 a_1)^k + (a_1 a_4 + a_4 a_3 + a_3 a_2 + a_2 a_5 + a_5 a_1)^k \\ & + (a_1 a_3 + a_3 a_2 + a_2 a_5 + a_5 a_4 + a_4 a_1)^k + (a_1 a_2 + a_2 a_4 + a_4 a_3 + a_3 a_5 + a_5 a_1)^k \\ & + (a_1 a_3 + a_3 a_4 + a_4 a_2 + a_2 a_5 + a_5 a_1)^k + (a_1 a_2 + a_2 a_3 + a_3 a_5 + a_5 a_4 + a_4 a_1)^k \\ & + (a_1 a_4 + a_4 a_2 + a_2 a_3 + a_3 a_5 + a_5 a_1)^k + (a_1 a_2 + a_2 a_5 + a_5 a_4 + a_4 a_3 + a_3 a_1)^k\end{aligned}$$

dont la symétrie est évidente. Elles sont très importantes dans la Géométrie (la théorie de l'icosaèdre, etc.), dans l'Algèbre et dans plusieurs autres branches de la Science.

Revenons à la recherche de leur expression en I_l. Ce calcul, à l'exception de φ_1 qui est égal à $6 I_2$, est assez difficile par les méthodes classiques citées ci-dessus, et même très difficile pour les valeurs élevées de k. Appliquant l'opérateur Δ, on trouve facilement (E) $\Delta\varphi_k = 2k\, I_1\, \varphi_{k-1}$. La différentiation des fonctions symétriques élémentaires revient dans ce cas ($m=5$) à $\Delta I_1 = 5$, $\Delta I_2 = 4 I_1$, $\Delta I_3 = 3 I_2$, $\Delta I_4 = 2 I_3$, $\Delta I_5 = I_4$. Ainsi le calcul de chaque φ_i à partir de φ_{i-1}, revient à la résolution d'une équation aux dérivées partielles, linéaire et du premier ordre, ce qui ne crée pas la moindre difficulté. Naturellement, de même que dans l'intégration de toute équation différentielle, la solution de l'équation contiendra un certain arbitraire et ce pourquoi, en plus du calcul correspondant à l'intégration de cette équation différentielle, il faut calculer numériquement quelques « points de repères » (*voir* ci-dessous). Néanmoins, le calcul correspondant est minime en comparaison de celui que nécessiteraient les méthodes citées plus haut. (Si quelqu'un doutait de la méthode proposée, qu'il essaye de trouver par exemple la représentation de φ_5 immédiatement).

Ainsi pour $k=2$ on a $\Delta\varphi_2 = 4\, I_1 \varphi_1 = 24\, I_1 I_2$. L'intégrale est évidente : $\varphi_2 = a I_1^4 + b I_1^2 I_2 + c I_2^2 + d I_1 I_3 + e I_4$, avec les conditions pour les constantes : $20a + 4b = 0$, $10b + 8c + 3d = 24$, $5d + 2e = 0$. Comme

« point de repère » on prend le cas particulier : $a_3 = a_4 = a_5 = 0$; on a $\varphi_2 = 6a_1^2 a_2^2 = a(a_1 + a_2)^4 + b(a_1 + a_2)^2 a_1 a_2 + ca_1^2 a_2^2 + d.0 + e.0$, d'où $a = 0$, $b = 0$, $c = 6$, $d = -8$, $e = 20$, et l'on trouve définitivement φ_2. En prenant dans (E) $k = 3, 4, \ldots$, on obtient consécutivement :

$$\varphi_1 = 6I_2; \qquad \varphi_2 = 6I_2^2 - 8I_1I_3 + 20I_4; \qquad \varphi_3 = 6I_2^3 - 12I_1I_2I_3 + 30I_2I_4;$$

$$\varphi_4 = 6I_2^4 - 16I_1I_2^2I_3 + 64I_2^2I_4 - 8I_2I_3^2 - 8I_1^2I_2I_4 - 120I_1I_2I_5 + 8I_1^2I_3^2 - 20I_4^2 - 24I_1I_3I_4 + 32I_1^3I_5 + 200I_3I_5;$$

$$\varphi_5 = 6I_2^5 - 20I_1I_2^3I_3 + 110I_2^3I_4 - 20I_2^2I_3^2 - 20I_1^2I_2^2I_4 - 300I_1I_2^2I_5 + 20I_1^2I_2I_3^2 - 50I_2I_4^2 - 60I_1I_2I_3I_4 + 80I_1^3I_2I_5 + 500I_2I_3I_5.$$

Ce premier exemple d'application de la méthode différentielle est donné pour montrer qu'elle peut être facile même là, où les méthodes classiques sont difficilement applicables.

3. Comme deuxième exemple considérons les représentations de $I_l(g(a_i))$, c'est-à-dire les fonctions symétriques relatives non aux arguments a_i eux-mêmes, mais aux variables $g(a_1)$, $g(a_2)$, $\ldots$, $g(a_m)$, g étant une fonction quelconque d'une seule variable. Il existe une formule très générale de Faà di Bruno [1], représentant $I_l(a_1^n, a_2^n, \ldots, a_m^n)$ sous la forme d'un déterminant. Elle est très instructive et très belle, mais il n'en découle pas le résultat immédiat pour une valeur numérique donnée de l : on doit toujours calculer un déterminant (en général d'ordre très élevé), ce qui représente un travail considérable. Il existe aussi une série de formules bien connues dites de Waring [2], cependant leur application est liée à un calcul encore plus étendu. Or, pour le cas $l = 1$ il existe une formule spéciale [due aussi à Waring [2]] qui, du point de vue abstrait, n'est qu'un cas particulier de la formule de Faà di Bruno, mais qui, pratiquement, va beaucoup plus loin, parce qu'elle donne une représentation définitive, où les coefficients ont leurs expressions combinatoires. Pour d'autres valeurs de l, c'est-à-dire pour I_2, I_3, $\ldots$, bien qu'il ne s'agisse que de cas particuliers de la formule de Faà di Bruno, l'établissement des formules définitives peut être très intéressant et, même, très important pour les calculs pratiques. Nous nous bornerons à donner explicitement les formules pour $I_2(a_i^n)$ dans le cas de $m = 3$:

$$a_1^n a_2^n + a_1^n a_3^n + a_2^n a_3^n = \sum_{j=0}^{\left[\frac{n}{3}\right]} \sum_{l=0}^{\left[\frac{n-3j}{2}\right]} \frac{n}{n-l-2j} C_{n-l-2j}^{l,j} (-I_1)^l I_2^{n-2l-3j} I_3^{l+2j};$$

où $C_n^{m,k} = C_n^m C_{m-n}^k$, $\ldots$ et $[p]$, la partie entière du nombre p.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) FAÀ DI BRUNO, cité d'après *Mathem. Enzyklopedie*, Bd I, *Algebra*, Teubner, 1894-1920.

(2) WARING, *Miscellanea analytica*, nous le citons d'après F. PASCAL, Bd I, *Repertorium der höheren Analysis*, Teubner, 1910.

ALGÈBRE LINÉAIRE. — *Sur une classe d'endomorphismes d'un espace vectoriel hermitien de dimension finie.* Note de M. **Rudolphe Bkouche**, présentée par M. Louis de Broglie.

On définit une classe d'endomorphismes d'un espace vectoriel hermitien de dimension finie, contenant en particulier les endomorphismes hermitiens et unitaires. On étudie les propriétés spectrales lorsque le corps de base est algébriquement clos, et l'indice de la forme hermitienne est $\nu = 1$.

Notations : K est un corps commutatif, J un automorphisme involutif de K, noté $\lambda \to \bar{\lambda}$.

E est un espace vectoriel de dimension finie n sur K, h une forme hermitienne sur E, non dégénérée.

A. Orthoendomorphismes.

Définition 1. — *Nous dirons qu'un endomorphisme f de* E *est un orthoendomorphisme s'il satisfait à la propriété suivante : Si* V *est un sous-espace stable pour f, le sous-espace orthogonal* V^+ *est stable.*

Dans la suite f_V désigne la restriction de f au sous espace stable V.

Notons que si V n'est pas isotrope, f_V est un orthoendomorphisme de V pour la forme hermitienne h_V induite par h sur V.

On a le théorème suivant :

Théorème 1. — *Soit f un endomorphisme de* E, *f^* l'endomorphisme adjoint, si* V *est stable pour f, alors le sous-espace orthogonal* V^+ *est stable pour f^*.*

On obtient alors les propriétés suivantes :

(i) Si f est un orthoendomorphisme, f^* est un orthoendomorphisme.

(ii) La condition nécessaire et suffisante pour que f soit un orthoendomorphisme est que tout sous-espace stable pour f soit stable pour f^*.

(iii) Si f est un orthoendomorphisme, tout vecteur propre de f est vecteur propre de f^*, en particulier si f est diagonalisable, f^* est diagonalisable et f est normal.

On pose la définition suivante :

Définition 2. — *Un orthoendomorphisme f est dit orthonormal si c'est un endomorphisme normal.*

Exemples d'endomorphismes orthonormaux :

a. nous dirons qu'un endomorphisme f est p-hermitien, s'il existe un polynome p à coefficients dans K tel que $f^* = p(f)$, il est trivial qu'un endomorphisme p-hermitien est orthonormal (exemple : endomorphismes hermitiens, unitaires).

b. Si f est un endomorphisme normal diagonalisable, alors f est p-hermitien, donc f est orthonormal.

c. Si f est un orthoendomorphisme diagonalisable, f est orthonormal.

B. PROPRIÉTÉS SPECTRALES. — Nous supposerons que K est un corps commutatif algébriquement clos, de caractéristique $p \neq 2$, on distingue deux cas :

(i) $J \neq 1$: alors K est une extension quadratique d'un corps ordonné maximal K_0 et $p = 0$ [1].

(ii) $J = 1$: alors h est la forme bilinéaire associée à une forme quadratique d'indice maximal [2].

On a le théorème suivant :

THÉORÈME 2. — *Soit f un orthoendomorphisme, $\mathcal{E}$ le sous-espace de* E *engendré par les vecteurs propres de f :*

a. Si $\mathcal{E} = E$ f est diagonalisable.

b. Si $\mathcal{E} \neq E$ f n'est pas diagonalisable et $\mathcal{E}$ est un sous-espace isotrope. Il existe alors un sous-espace totalement isotrope engendré par des vecteurs propres de f, et orthogonal à tout vecteur propre de f.

Remarquons qu'il peut exister des vecteurs propres isotropes n'appartenant pas à $\mathcal{E} \cap \mathcal{E}^+$.

c. FORMES HERMITIENNES D'INDICE $\nu = 0$ (FORMES ELLIPTIQUES). — Si h est une forme hermitienne d'indice $\nu = 0$, le corps K satisfait à la propriété i et l'on a le théorème :

THÉORÈME 3. — *Si la forme hermitienne h est d'indice $\nu = 0$, tout orthoendomorphisme f est diagonalisable, il existe une base diagonale orthonormée et f est orthonormal.*

D. FORMES HERMITIENNES D'INDICE $\nu = 1$. — On distingue les deux cas suivants :

(i) $J \neq 1$: forme hyperbolique normale.

Nous dirons qu'un vecteur x est du genre temps si l'hyperplan orthogonal est elliptique, et du genre espace si l'hyperplan orthogonal est hyperbolique.

On démontre :

a. Si $(e_i)_{1 \leq i \leq n}$ est une base orthogonale, il existe un vecteur du genre temps et un seul appartenant à la base.

b. Si deux vecteur sont orthogonaux, l'un d'eux au moins est du genre espace.

c. Si x est un vecteur du genre temps, tout 2-plan contenant x est hyperbolique.

(ii) $J = 1$: alors $n \leq 3$, tout 2-plan non isotrope est hyperbolique.

Lorsque $n = 2$, on a le théorème suivant :

THÉORÈME 4. — *Si $n = 2$, $\nu = 1$, si f est un orthoendomorphisme (non réduit a une homothetie) on a les trois cas suivants :*

a. f admet deux directions propres non isotropes, orthogonales;

b. f admet deux directions propres isotropes;

c. f admet une seule direction propre, nécessairement isotrope.

Lorsque $n \geq 3$, on a le théorème suivant :

THÉORÈME 5. — *Si* $n \geq 3$, *la condition nécessaire et suffisante pour que* f *soit diagonalisable est qu'il existe un 2-plan hyperbolique* q *stable pour* f, *tel que* f_q *soit diagonalisable.*

En particulier si h est une forme hyperbolique normale.

COROLLAIRE. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'un orthoendomorphisme* f *soit diagonalisable est que* f *satisfasse à l'une des propriétés suivantes :*

a. f *admet un vecteur propre du genre temps;*

b. f *admet deux vecteurs propres isotropes non colinéaires.*

On suppose que $n \geq 3$, et que f n'est pas diagonalisable, on peut alors énoncer :

THÉORÈME 6. — *Soit* f *un orthoendomorphisme non diagonalisable, on a les propriétés suivantes :*

a. il existe une direction propre et une seule qui soit isotrope;

b. l'hyperplan isotrope $\Pi(i)$ *orthogonal à* i *est stable pour* f;

c. tout vecteur propre non isotrope appartient à $\Pi(i)$;

d. soit λ *la valeur propre associée à* i, E_λ *le sous-espace associé à* λ (3), $m = \dim \lambda$, *l'ordre de multiplicité de* λ *dans le polynome caractéristique de* f_i, p *l'ordre de multiplicité de* E_λ *dans le polynome minimal de* f, *on a les différents cas suivants :* $m = 2$, $p = 2$; $m \geq 3$, $p = 2$ ou $p = 3$;

e. Si $n \geq 4$, *il existe effectivement des vecteurs propres non isotropes.*

Les propositions a, b, c sont triviales, la démonstration de d et e repose sur le lemme suivant :

LEMME. — *Si* $n \geq 4$ *et si* f *n'est pas diagonalisable, il existe un système de* $(n - 2)$ *2-plans isotropes contenant* i, *deux à deux orthogonaux et stables pour* f.

(1) N. BOURBAKI, *Algèbre*, chap. V, § 11 et chap. VI, § 2.

(2) N. BOURBAKI, *Algèbre*, chap. IX, § 4.

(3) J.-M. SOURIAU, *Le calcul linéaire*, chap. VI, P. U. F., 1959.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Sur l'existence des groupes simpliciaux minimaux.* Note de M. **Joshua Leslie**, présentée par M. Paul Montel.

On donne certaines conditions pour l'existence d'une structure de groupe simplicial sur un complexe simplicial minimal.

Notations : Si X est un groupe abélien simplicial, $C^n(X; \pi)$ désigne le groupe des homomorphismes de groupes abéliens $X_n \to \pi$; $Z^n(X; \pi)$ et $B^n(X; \pi)$ sont définis à partir de $C^n(X; \pi)$ comme dans le cas classique.

Soit π un groupe abelien. Considérons la classe K_1 des extensions de $Z(\Gamma)$-modules

$$(X) \qquad 0 \to \Gamma(\pi, n) \xrightarrow{\eta_1} X \xrightarrow{\eta_2} I(\Gamma) \to 0,$$

où Γ est un groupe simplicial $I(\Gamma)$ le noyau de l'augmentation $\varepsilon : Z(\Gamma) \to \tilde{Z}$ avec $Z(\Gamma)$ opérant canoniquement sur $I(\Gamma)$ et trivialement sur $\Gamma(\pi, n)$ [*voir* (4), lemme 1]; $\Gamma(\pi, n)$ désigne le groupe abélien simplicial minimal d'Eilenberg-MacLane, tel que $\pi_i(\Gamma(\pi, n)) = 0$ pour $i \neq n$ et $\pi_n(\Gamma(\pi, n)) = \pi$. Soient K_2 la classe des extensions d'algèbres augmentées [*voir* (1), p. 295-299]:

$$(A) \qquad 0 \to \Gamma(\pi, n) \xrightarrow{\tilde{\eta}_1} A \xrightarrow{\tilde{\eta}_2} Z(\Gamma) \to 0,$$

et K_3 la classe des extensions centrales de groupes

$$(Y) \qquad 0 \to \Gamma(\pi, n) \xrightarrow{\bar{\eta}_1} Y \xrightarrow{\bar{\eta}_2} \Gamma \to e.$$

Soit $\psi_1 : K_1 \to K_2$ une fonction définie comme suit : $\psi_1(X)$ est la suite exacte

$$0 \to \Gamma(\pi, n) \xrightarrow{\psi_1(\eta_1)} A \xrightarrow{\psi_1(\eta_2)} Z(\Gamma) \to 0,$$

où $A = X \oplus \tilde{Z}$ est muni de la multiplication

$$(X_1, Z_1)(X_2, Z_2) = \pi(i\eta_2(X_1), X_2) + Z_1 X_2 + Z_2 X_1, Z_1 Z_2),$$

et où $\pi : Z(\Gamma) \otimes_{\tilde{Z}} X \to X$ est l'homomorphisme définissant la structure de $Z(\Gamma)$-modules sur X; $i : I(\Gamma) \to Z(\Gamma)$ est l'injection. $\psi_1(\eta_1)$ est le composé de η_1 et de l'injection naturelle $X \to X \oplus \tilde{Z}$. $\psi_1(\eta_2)$ est égal à η_2 sur X et à l'identité sur $\tilde{Z}$.

On définit $\psi_2 : K_2 \to K_3$ comme suit : $\psi_2(A)$ est la suite exacte

$$0 \to \Gamma(\pi, n) \xrightarrow{\psi_2(\eta_1)} Y \xrightarrow{\psi_2(\eta_2)} \Gamma \to e,$$

où

$$Y = \tilde{\eta}_2^{-1}(\Gamma), \qquad \psi_2(\tilde{\eta}_2) = \tilde{\eta}_2(Y) \qquad \text{et} \qquad \psi_2(\tilde{\eta}_1)(X) = \tilde{\eta}_1(X) + 1, \qquad X \in \Gamma(\pi, n)$$

[*voir* (1), p. 299-300]. On pose $\psi = \psi_2 \circ \psi_1$; ψ définit en associant à la classe d'extensions équivalentes à X la classe caractéristique de la classe d'exten-

sions équivalentes à $\psi(X)$, une application ensembliste qu'on écrit $\overline{\Phi}$: $\mathrm{Ext}_{\mathfrak{M}_K}(I(\Gamma), \Gamma(\pi, n)) \to H^{n+1}(Z(\Gamma); \pi)$. [$\mathrm{Ext}^n_{\mathfrak{M}_K}$ désigne ici les $\mathrm{Ext}^n_{\mathfrak{M}_K}$ définis par rapport à la structure abélienne relative étudiée dans ([4])]. Par ailleurs la composée γ des transformations naturelles

$$\mathrm{Hom}_{Z(\Gamma)}(X, \Gamma(\pi, n)) \xrightarrow{\gamma_1} \mathrm{Hom}_{Z}(X, \Gamma(\pi, n)) \xrightarrow{\gamma_2} Z^n(X; \pi)$$

définit [*voir* ([2]), p. 140-141] un homomorphisme

$$\Phi : \mathrm{Ext}^1_{\mathfrak{M}_K}(I(\Gamma), \Gamma(\pi, n)) \to H^{n+1}(I(\Gamma); \pi).$$

Lemme 1. — *On a* $i^\star\overline{\Phi}(\xi) = \Phi(\xi)$ *où* $i : I(\Gamma) \to Z(\Gamma)$ *est l'injection.*

Définition 1. — Un groupe simplicial est dit *localement fini* si Γ_n est fini pour tout n.

Théorème 1. — *Soit p un nombre premier, et m un entier* $\geqq 2$; *si* Γ *est un groupe simplicial minimal,* $(m-1)$- *connexe, localement fini, tel que* $p\Gamma_n = e$ *pour tout n, alors*

$$\Phi : \mathrm{Ext}^1_{\mathfrak{M}_K}(I(\Gamma), \Gamma(\pi, n)) \to H^{n+1}(I(\Gamma); \pi)$$

est un surjectif pour $n \leqq 2(m-1)$.

Démonstration. — Considérons le diagramme commutatif

$$\begin{array}{ccccc}
\mathrm{Hom}_{\mathfrak{M}_K}(Z(\Gamma)\otimes_Z I(\Gamma)_\sharp, \Gamma(\pi, n)) & \to & \mathrm{Hom}_{\mathfrak{M}_K}(\Omega, \Gamma(\pi, n)) & \to & \mathrm{Ext}^1_{\mathfrak{M}_K}(I(\Gamma), \Gamma(\pi, n)) \\
\downarrow\gamma & & \downarrow\gamma & & \downarrow\gamma \\
Z_n(Z(\Gamma)\otimes_Z I(\Gamma)_\sharp; \pi) & \to & Z^n(\Omega, \pi) & \xrightarrow{\partial} & H^n(I(\Gamma); \pi)
\end{array}$$

où les lignes sont déduites de la suite exacte

$$0 \to \Omega \to Z(\Gamma)\otimes_Z I(\Gamma)_\sharp \xrightarrow{d} I(\Gamma) \to 0, \qquad \text{où } d(Z, i) = Z.d_0^{I(\Gamma)}(i).$$

Étant donné que $Z(\Gamma)$ opère trivialement sur $\Gamma(\pi, n)$, et que $\partial(X) = 0$ si $X \in B^n(\Omega, \pi)$, il suffit de démontrer que si $p : \Omega \to \Omega/I(\Gamma).\Omega$ est la projection, $p^\star : H^n(\Omega/I(\Gamma).\Omega) \to H^n(\Omega)$ est surjectif. Nous allons démontrer $H_n(I(\Gamma).\Omega) = 0$, $n \leqq 2(m-1)$, ce qui entraînera que $p^\star$ est surjectif.

Nous avons

$$H_n(I(\Gamma).\Omega) \approx H_n(I(\Gamma).\Omega/I(\Gamma)\otimes_Z \Omega'), \qquad n \leqq 2(m-1),$$

où Ω' est le noyau de l'application canonique $d_0^{I(\Gamma)} : I(\Gamma)_\sharp \to I(\Gamma)$, et $I(\Gamma).\Omega/I(\Gamma)\otimes_Z \Omega' \approx I(\Gamma)N$, où N est le noyau de l'application canonique $Z(\Gamma)\otimes_Z I(\Gamma) \to I(\Gamma)$.

Par ailleurs, nous avons la suite exacte

$$0 \to I(\Gamma).N \to I(\Gamma)\otimes_Z I(\Gamma) \to I(\Gamma)\otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma) \to 0.$$

Considérons la filtration de $I(\Gamma)\otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma)$ donnée par $F^p(I(\Gamma)\otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma))$ = l'image de $I(\Gamma)^p \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma)$ dans $I(\Gamma)\otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma)$ par $j\otimes_{Z(\Gamma)} i$, j l'injection, i l'identité.

LEMME 2. — *Sous les hypothèses du théorème 1, cette filtration est convergente* [*voir* (1), p. 321].

LEMME 3. — *Si* $j : I(\Gamma)^{p+1} \to I(\Gamma)^p$ *est l'injection et* $i : I(\Gamma) \to I(\Gamma)$ *est l'identité, alors* $j \otimes_{Z(\Gamma)} i : I(\Gamma)^{p+1} \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma) \to I(\Gamma)^p \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma)$ *définit un isomophisme de* $H_n(I(\Gamma)^{p+1} \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma))$ *sur* $H_n(I(\Gamma)^p \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma))$ *pour* $n < 2m$.

D'après les lemmes 3 et 4, le premier terme $E^1_{p,q}(I(\Gamma) \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma))$ de la suite spectrale associée à cette filtration est nul pour $p + q < 2m$, et

$$H_{n-1}(I(\Gamma).\Omega) \approx H_n(I(\Gamma) \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma)) = 0 \qquad \text{pour} \quad n < 2m.$$

C. Q. F. D.

COROLLAIRE. — *Soit* Γ *un complexe simplicial minimal, localement fini,* $(m - 1)$*-connexe, tel que* $\pi_q(\Gamma)$ *soit le dernier groupe d'homotopie non nul; si* $q \leq 2(m - 1)$ *et* $p\,\Gamma_n = e$ *pour* $n < q$ (*p un nombre premier*), *alors il existe une structure de groupe simplicial sur* Γ.

(1) H. CARTAN et S. EILENBERG, *Homological Algebra*, Princeton Math. Series, n° 19, Princeton University Press, 1956.

(2) A. GROTHENDIECK, *Tohoku Math. J.*, 2e série, 9, 1957.

(3) J. LESLIE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 22.

(4) J. LESLIE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 190.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Intégrales algébriques de l'équation de Ricatti.* Note de M. **Vincent Fonsagrive**, présentée par M. Henri Villat.

La présente Note complète sur certains points la Communication de Jules Drach publiée en 1937 sur l'intégration de l'équation de Ricatti dans un certain domaine de rationalité (1).

1. *Généralités.* — [Δ] désignant un domaine de rationalité ou corps de fonctions de la variable x (engendré par des fonctions déterminées, différentiables éventuellement plusieurs fois, et par leurs dérivées jusqu'à un certain ordre), on suppose que les coefficients d'une équation de Ricatti appartiennent à ce corps. Dans la Note citée en référence, Jules Drach a posé, et partiellement résolu, le problème de la recherche des intégrales algébriques d'une telle équation.

L'équation générale de Ricatti dont les coefficients appartiennent à [Δ] peut être amenée à la forme réduite

$$\frac{du}{dx} + u^2 = q(x), \tag{A}$$

par un nombre limité de différentiations et d'opérations rationnelles dans [Δ]. L'équation (A) et les équations

$$y'' = qy. \tag{B}$$

$$[\eta, x] = -2q. \tag{C}$$

avec $y' = dy/dx$, $y'' = dy'/dx$, $u = y'/y$ et $\eta = y_1/y_2$,
rapport de deux solutions linéairement distinctes de (B), sont équivalentes (du moins sous des conditions très larges), en ce sens que la connaissance de l'intégrale générale de l'une d'elles entraîne celle des deux autres.

On recherche les solutions de (A) qui soient racines de l'équation algébrique en u, de degré n :

$$\Phi(u) = a_0 u^n + C_n^1 a_1 u^{n-1} + C_n^2 a_2 u^{n-2} + \ldots + a_n = 0,$$

irréductible dans [Δ], a_0 n'étant pas nul, et les rapports mutuels des coefficients a_i appartenant à [Δ].

Les cas $n = 1$ et $n = 2$ sont *essentiellement* singuliers, l'équation $\Phi = 0$ n'apportant pas à (A) un nombre suffisant de solutions pour assurer l'algébricité de l'intégrale générale. Mais, pour $n \geqq 3$, l'intégrale générale est algébrique, et il en est de même pour (B) et (C).

Le résultat essentiel donné par Jules Drach est que la condition $\Sigma(\Phi) \equiv 0$, où Σ désigne le covariant

$$n(n-1)\Phi\Phi^{\text{IV}} - 4(n-1)(n-3)\Phi'\Phi''' + 3(n-2)(n-3)\Phi''^2$$

limite les valeurs possibles de n à 3, 4, 6 ou 12.

Une première question se pose : La condition $\Sigma \equiv 0$ est-elle nécessaire ou simplement suffisante ? Or, pour $n = 3$ elle est identiquement vérifiée;

pour $n = 4$, elle n'est pas nécessaire, comme on le verra au paragraphe 3 ci-après. Pour $n > 4$, il ne semble pas qu'elle le soit, mais la question n'est pas parfaitement élucidée.

Jules Drach donne une seconde condition qui paraît découler de l'identité $\Sigma(\Phi) \equiv 0$: la nullité du coefficient a_1. Or, il ne semble pas que cette condition supplémentaire s'impose. Les considérations ci-après (§ 2) permettent d'étayer ces observations. Le paragraphe 3 est consacré à la résolution de l'équation (A) pour $n = 3$ et $n = 4$.

2. *Formes diverses de l'intégrale générale et identités entre invariants et covariants de* Φ. — H désignant le hessien de Φ et Ω, Ω_1 les jacobiens $[D(\Phi, H)]/[D(u, v)]$, $[D(\Phi, \Omega)]/[D(u, v)]$ (v, variable d'homogénéité), le covariant de degré $6(n-2)$: $\mathcal{C}_\Gamma = \Omega^2 - \Gamma H^3$, dépendant de la constante arbitraire Γ, fournit une expression de l'intégrale générale de (A) : $\mathcal{C}_\Gamma = 0$.

Cette propriété est générale : les racines de tout covariant de Φ (qui ne soit pas identiquement nul en vertu de conditions imposées à Φ) sont solutions de (A) et — en particulier — celles de $\mathcal{C}'_{\Gamma_1} = \Omega_1 - \Gamma_1 H^2$, de degré $4(n-2)$.

$\mathcal{C}_\Gamma = 0$ et $\mathcal{C}_{\Gamma_1} = 0$ fournissent donc deux expressions de l'intégrale générale de (A), à moins que les racines $u(x)$ de $\mathcal{C}'_{\Gamma_1}$ soient indépendantes de la constante Γ_1 [elles sont, dans ce cas, solutions particulières de (A)].

Or, pour $\Gamma_1 = a = -[6(n-2)^2]/(n-1)$, on a

$$\mathcal{C}'_{\Gamma_1} = \mathcal{C}'_a \equiv b\Phi^2\Sigma \qquad \left(b = \frac{n^2}{n-1}\right).$$

Dans cette identité u et les a_i peuvent être considérés comme des variables indépendantes. Si donc Σ est identiquement nul, seule subsiste l'expression $\mathcal{C}_\Gamma = 0$ de l'intégrale générale, et l'on a $n = 3, 4, 6$ ou 12. Mais, pour $n = 4$, tout au moins, la condition $\Sigma \equiv 0$ n'est pas nécessaire, les deux formes de l'intégrale générale $\mathcal{C}_\Gamma = 0$, $\mathcal{C}'_{\Gamma_1} = 0$ pouvant — en effet — coexister.

L'identité, de caractère purement algébrique (vérifiée quels que soient u et les a_i) : $\Omega^2 \equiv \alpha H^3 + \beta\Phi^3 + \gamma\Phi^2 H$ où $\alpha = -16/3$ et où β et γ désignent respectivement le second et le premier invariant principal de Φ (affectés de coefficients numériques appropriés), et l'identité qui s'en déduit immédiatement $2\Omega_1 = 3\alpha H^2 + \gamma\Phi^2$, assurent — en effet — la compatibilité des deux formes ci-dessus de l'intégrale générale, pourvu que le rapport γ^3/β^2 soit constant. Cette condition traduit la constance du birapport des quatre racines de $\Phi(u) = 0$.

3. *Résolution de l'équation* (A) *pour* $n = 3$ *et* $n = 4$:

Pour $n = 3$, et

$$\Phi(u) = u^3 + 3a_1u^2 + 3a_2u + a_3 = (u + a_1)^3 + 3b_2(u + a_1) + b_3$$

on trouve, $\chi(x)$ désignant un élément quelconque de $[\Delta]$:

$$a_1 = \frac{1}{2}\frac{\chi''}{\chi'} - \frac{1}{12}\frac{\chi'}{\chi}\frac{9\chi - 4}{\chi - 1}; \qquad 36b_2 = -\frac{\chi'^2}{\chi(\chi-1)^2}; \qquad 108b_3 = -\frac{\chi'^3}{\chi^2(\chi-1)^3};$$

$$q = -\frac{1}{2}[\chi, x] - \frac{1}{12^2}\frac{\chi'^2(27\chi^2 - 32\chi + 32)}{[\chi(\chi-1)]^2}.$$

L'intégrale générale de (A) est donc

$$u = -\frac{1}{2}\frac{\chi''}{\chi'} + \frac{\chi'}{3(\chi - 1)}\left[\frac{5}{4} - \varpi\right] + \frac{\chi'}{3\chi}[1 + \varpi],$$

ϖ étant racine de l'équation $4\varpi^3 - \chi(3\varpi - 1) = 0$, irréductible dans $[\Delta]$ pourvu que χ ne soit pas de la forme $4\xi^3/3\xi - 1$, avec ξ rationnel dans $[\Delta]$.

Pour $a_1 = 0$, on trouve pour q une intégrale elliptique dont l'invariant g_2 est nul, résultat donné par Jules Drach.

Pour $n = 4$, et

$$\Phi(u) = u^4 + 4a_1u^3 + 6a_2u^2 + 4a_3u + a_4 = (u + a_1)^4 + 6b_2(u + a_1) + 4b_3u + b_4,$$

on trouve de même

$$4a_1 = \frac{\psi'}{\psi}; \qquad b_2 = -\chi\psi; \qquad 2b_3 = \chi'\psi; \qquad b_4 = -\psi^2(3\chi^2 - g_2);$$

avec

$$4\psi = \frac{\chi'^2}{4\chi^3 - g_2\chi - g_3},$$

où g_2 et g_3 désignent deux constantes arbitraires et $\chi(x)$ un élément quelconque de $[\Delta]$. L'irréductibilité de Φ est assurée par $g_2^3 \neq 27\, g_3^2$, et $\sqrt{\psi(\chi - \gamma_i)}$ non rationnel dans $[\Delta]$, γ_i désignant l'une des racines de

$$4\gamma^3 - g_2\gamma - g_3 = 0.$$

$q(x)$ est de la forme

$$q = -\frac{1}{2}[\chi, x] - \frac{3}{16}\frac{\chi'^2(12g_2\chi^2 + 36g_3\chi + g_2^2)}{(4\chi^3 - g_2\chi - g_3)^2}.$$

Ainsi, l'équation en u :

$$\theta^2(u + a_1)^4 - 6\theta x(u + a_1)^2 + 2\theta(u + a_1) - 3(x^2 + 4\lambda) = 0,$$

où θ désigne le trinome en x :

$$\theta = 16(x^3 + 3\lambda x + \mu) \qquad (4\lambda^3 + \mu^2 \neq 0)$$

et $a_1 = -\theta'/4\theta$, est irréductible dans le corps des fonctions rationnelles de x.

Ses racines sont solutions de l'équation

$$\text{(A)} \qquad \frac{du}{dx} + u^2 = \frac{27}{16}\frac{\lambda x^2 + \mu x - \lambda^2}{(x^3 + 3\lambda x + \mu)^2}.$$

Pour $\psi = \text{Cte}$ $(a_1 = 0)$, χ est une intégrale elliptique dont les invariants g_2 et g_3 sont quelconques $(g_2^3 \neq 27\, g_3^2)$. $q(x)$ est également une intégrale elliptique dont les invariants peuvent être quelconques.

Dans le cas général, une transformation homographique sur χ, élément quelconque de $[\Delta]$ permet de mettre $q(x)$ sous la forme

$$q = -\frac{1}{2}[\chi, x] - \frac{3}{16}\frac{\chi'^2(\chi^2 - \chi + 1)}{[\chi(\chi - 1)]^2}.$$

(1) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 700.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Fonctions plurisousharmoniques au voisinage du sous-espace réel.* Note (*) de M. **Pierre Lelong**, présentée par M. Paul Montel.

On précise le comportement au voisinage du sous-espace réel R^p des fonctions plurisousharmoniques et des enveloppes supérieures de familles bornées de telles fonctions; application à un problème concernant les fonctions analytiques de variables réelles.

1. On désigne par Δ un domaine de l'espace C^p des variables complexes $X_k = x_k + iy_k$, $1 \leq k \leq p$, et l'on suppose que Δ coupe l'espace réel $R^p (y_k = 0)$, selon un domaine D non vide. Soit $\varphi_i(X)$, une famille localement bornée supérieurement de fonctions plurisousharmoniques dans Δ; pour $\varpi = \sup\limits_i \varphi_i$, on note ϖ^* la plus petite majorante semi-continue supérieurement de ϖ (régularisée supérieure) : elle est plurisousharmonique ([1]). La théorie du potentiel dans $R^{2p} = C^p$ montre que l'ensemble $\mathcal{E}$ $(\varpi < \varpi^*)$ est de R^{2p}-capacité nulle, mais cette propriété est tout à fait insuffisante, le sous-espace réel R^p de C^p étant lui-même de R^{2p}-capacité nulle. On a :

Théorème 1. — *L'ensemble* $\mathcal{E}$ $(\varpi < \varpi^*)$ *est dans* Δ *la réunion de* p *ensembles* η_k *où chaque* η_k *est de* R^{2p}*-capacité nulle et est coupé par les parallèles* $C^1(X_k)$ *aux axes complexes selon des ensembles de* R^2*-capacité nulle.*

Cette propriété est de plus invariante par les homéomorphismes analytiques complexes.

Le passage $\varpi \to \varpi^*$ peut être fait en « régularisant » successivement par rapport à $X_1, \ldots, X_p$, c'est-à-dire en construisant $\varpi_0 = \varpi$, ϖ_1, ϖ_2, ..., $\varpi_p = \varpi^*$, où l'on a

$$\varpi_q(X_1, \ldots, X_q, \ldots, X_p) = \limsup \varpi_{q-1}(X_1, \ldots, X_{q-1}, X_q + \zeta_q, X_{q+1}, \ldots, X_p)$$

pour $\zeta_q \to 0$, $\zeta_q \in e_q$, e_q étant non effilé à l'origine $X_q = 0$, au sens de la théorie du potentiel dans R^2.

Si l'on appelle S le produit d'arcs analytiques réels $l_1 \times l_2 \times \ldots \times l_p$, l_k étant défini dans $C^1(X_k)$ par $X_k = F_k(t)$, t réel, F analytique, $F' \neq 0$ sur l_k, l'ensemble $\mathcal{E}$ $(\varpi < \varpi^*)$ est de mesure nulle sur la variété S munie de la mesure $dt_1 \ldots dt_p$. En particulier, il est de mesure nulle sur les arêtes des polyèdres analytiques, et de R^p-mesure nulle sur l'espace réel R^p.

Plus généralement, complétons une famille F_Δ de fonctions plurisousharmoniques localement bornée supérieurement dans un domaine Δ, où $D = \Delta \cap R^p$ est non vide, en adjoignant : 1° les enveloppes supérieures des sous-familles de F_Δ; 2° les limites de suites décroissantes. Ces opérations ne font pas sortir d'une classe M de fonctions ϖ qui (la constante $-\infty$ mise à part) possèdent les propriétés suivantes :

a. la restriction de ϖ à une droite complexe est quasi-sousharmonique (ou $-\infty$);

b. $\wp$ ne diffère d'une fonction plurisousharmonique $\wp^*$ que sur un ensemble de R^{2p}-capacité nulle, où l'on a $\wp < \wp^*$. On a

$$\mathcal{E}(\wp < \wp^*) = \sum_{1}^{p} \eta_k,$$

où les η_k sont du type indiqué plus haut; $\mathcal{E}(\wp < \wp^*)$ est de mesure nulle sur les variétés S, ce qui entraîne la *mesurabilité* et la sommabilité de $\wp$ sur les variétés S; en particulier, la restriction $\wp(x)$ à R^p est localement R^p-sommable.

A ces propriétés s'ajoutent celles qu'on obtient en exprimant leur invariance par les homéomorphismes analytiques complexes.

2. On sait que, pour une suite φ_n de fonctions sousharmoniques localement bornée supérieurement dans un domaine Δ, une condition lim sup. $\varphi_n \leqq g$ où g est continue sur Δ, entraîne, sur tout compact $K \subset \Delta$, une majoration uniforme $\varphi_n \leqq g + \varepsilon$, pour $n > N(\varepsilon, K)$. Dans le cas plurisousharmonique, on a la propriété plus précise :

THÉORÈME 2. — *Soit* $\varphi_n(X)$, *une suite de fonctions plurisousharmoniques localement bornée supérieurement dans un domaine* Δ *de* C^p, *où* $D = \Delta \cap R^p$ *est un domaine non vide*; *si* $G(X)$ *est une fonction continue sur* Δ, *dont la restriction* $g(x)$ *à* R^p *vérifie* $\limsup \varphi_n(x) \leqq g(x)$ *sur* D, *alors, pour tout compact* $K \subset D$, *et tout* $\varepsilon > 0$, *il existe un domaine* Δ' (*de la topologie* C^p), *avec* $K \subset \Delta' \subset \Delta$, *et un indice* N, *tels qu'on ait*

$$\varphi_n(X) \leqq g(X) + \varepsilon.$$

pour tout $X \in \Delta'$ *et tout* $n > N$.

L'énoncé s'étend aux fonctions φ_n de la classe M définie plus haut.

3. On dira qu'un ensemble de fonctions $f(x) = f(x_1, \ldots, x_p)$, analytiques des x_k réels dans un domaine D de R^p est une classe $(\mathcal{L}, D)$ si :

a. tout point $x \in D$ est centre d'un polycercle dans le complexifié C^p, soit $P(x, r) = \mathcal{E}[|X_k - x_k|] < r]$, $r > 0$, toute $f \in (\mathcal{L}, D)$ étant holomorphe dans la réunion $\Omega(D)$ des $P(x, r)$, $x \in D$;

b. Si f_1 et f_2 appartiennent à $(\mathcal{L}, D)$, $a(f_2 - f_1) \in (\mathcal{L}, D)$ pour toute constante a complexe;

c. à tout compact $\Gamma \subset \Omega(D)$, correspond un compact $G \subset D$ et un nombre $C_\Gamma > 0$, tels qu'on ait, pour toute $f \in (\mathcal{L}, D)$ et tout $X \in \Gamma$:

$$|f(X)| \leqq C_\Gamma \sup_{x' \in G} |f(x')|.$$

La correspondance $\Gamma \to G$ est continue au voisinage de l'identité $G \to G$: à tout voisinage U (dans la topologie R^p) du compact $G \subset D$, correspond un voisinage U' de G (dans C^p), avec $U' \subset \Omega(D)$, tel que tout $\Gamma' \subset U'$ ait son associé G' contenu dans U.

Soit $f(x_1, \ldots x_p, u_1, \ldots u_q) = f(x, u)$ une fonction définie dans le domaine produit $D_x \times D_u$. En application du théorème 2, on a :

THÉORÈME 3. *Si les fonctions $f_u(x)$, restrictions de $f(x, u)$ à u constant appartiennent à une classe $(\mathcal{L}, D_x)$, si, d'autre part, les restrictions $f_x(u)$ appartiennent à une classe $(\mathcal{L}', D'_u)$, alors $f(x, u)$ est analytique de l'ensemble des $p + q$ variables (x, u).*

Les solutions d'équations aux dérivés partielles admettant une représentation intégrale à noyau holomorphe à partir des valeurs frontières appartiennent à des classes $(\mathcal{L}, D)$. Exemple : $f(x, u)$ séparément harmonique de x et u est harmonique de (x, u) sans autre hypothèse.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) *Cf.* P. LELONG, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 62, 1945, p. 334.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Prolongement de Riemann concernant les classes de cohomologie.* Note de M. **Günter Scheja**, présentée par M. Paul Montel.

La présente Note donne une extension d'un théorème classique de prolongement de Riemann concernant les fonctions holomorphes à des classes de cohomologie. On en déduit de nouvelles démonstrations de théorèmes connus dans l'analyse complexe, en particulier au sujet du prolongement des distributions de Cousin et des points normaux des ensembles analytiques.

1. Soient X une variété complexe et $\mathfrak{O}$ son faisceau structural. Soit A un ensemble analytiquement maigre dans X de codimension complexe $\{\geqq m_x\}$. (Ceci signifie que A est fermé et que tout point $x \in$ A possède un voisinage dans lequel A est contenu dans un ensemble analytique de codimension $m_x \geqq 1$.)

Supposons que $m_x \geqq 2$ en tout point $x \in$ A. Alors, d'après un théorème classique de Riemann, toutes les fonctions holomorphes dans X — A se prolongent holomorphiquement à X d'une manière unique. Dans le langage cohomologique, ceci veut dire : l'application naturelle de restriction $H^0(X, \mathfrak{O}) \to H^0(X - A, \mathfrak{O})$ est bijective. Cela fait voir comment le prolongement de Riemann peut être généralisé.

Pour le prolongement des groupes de cohomologie $H^p(X - A, \mathcal{F})$ à valeurs dans un faisceau analytique cohérent quelconque $\mathcal{F}$ de base X, on utilise la notion de dimension homologique $hd\,(\mathcal{F}_x)$ du module ponctuel $\mathcal{F}_x$ de $\mathcal{F}$ en $x \in$ X relatif à l'anneau $\mathfrak{O}_x$; $hd(\mathcal{F}_x)$ est le nombre le plus petit d pour lequel il y a une suite exacte

$$0 \to \mathfrak{O}_x^{q_d} \to \ldots \to \mathfrak{O}_x^{q_0} \to \mathcal{F}_x \to 0$$

de $\mathfrak{O}_x$-homomorphismes.

Théorème. — *Soient* X *une variété complexe,* A *un ensemble analytiquement maigre dans* X *de codimension* $\{\geqq m_x\}$ *et* $\mathcal{F}$ *un faisceau analytique cohérent de base* X. *Alors, l'application de restriction*

$$H^p(X, \mathcal{F}) \to H^p(X - A, \mathcal{F})$$

est bijective, si pour tout $x \in$ A *on a*

$$p \leqq m_x - hd\,(\mathcal{F}_x) - 2,$$

et injective, si pour tout $x \in$ A *on a*

$$p \leqq m_x - hd(\mathcal{F}_x) - 1 \quad (^1).$$

En plus, il y a des théorèmes de continuité pour les éléments de $H^p(X - A, \mathcal{F})$, si pour tout $x \in$ A on a $p \leqq m_x - hd(\mathcal{F}_x) - 1$. D'où résulte la possibilité de trouver les domaines d'existence des classes de cohomologie.

Les démonstrations utilisent un lemme de Leray généralisé et la théorie générale des faisceaux analytiques d'après H. Cartan et J.-P. Serre [2]; ensuite on emploie localement la séparation de Laurent. Cette méthode généralise la démonstration de H. Cartan du fait que le premier théorème de Cousin est toujours vrai pour le domaine $\mathbf{C}^3$-{ (o, o, o) } [3].

2. Signalons quelques applications directes du prolongement généralisé de Riemann à la résolution de problèmes connus dans l'analyse complexe.

On voit tout de suite qu'une distribution de Cousin de première espèce se prolonge au-delà d'un ensemble analytiquement maigre de codimension $\geqq 2$ si et seulement si l'élément correspondant de $H^1(X - A, \mathfrak{O})$ se prolonge. D'où les théorèmes suivants de W. Rothstein [4] : Une distribution de Cousin de première espèce se prolonge toujours au-delà d'un ensemble analytiquement maigre de codimension $\geqq 3$. Une distribution de Cousin de première espèce se prolonge au-delà d'un ensemble analytique irréductible A de codimension 2, si elle se prolonge au voisinage d'un point au moins de A. Ces théorèmes sont les mêmes pour les distributions de Cousin de seconde espèce.

En outre, on obtient une démonstration directe du lemme suivant de W. Rothstein [5] et K. Oka [6] : Soit A un ensemble analytique de pure codimension 1 dans un domaine de $\mathbf{C}^n$, supposé normal en tous ses points à l'extérieur d'un ensemble analytiquement maigre de codimension $\geqq 3$; alors A est normal en tous ses points. En effet, il reste à démontrer que les sections locales du faisceau $\mathfrak{O}/\mathfrak{I}$, où $\mathfrak{I}$ désigne le faisceau des idéaux ponctuels de A, se prolongent au-delà de B; c'est possible à cause de $hd(\mathfrak{O}_x/\mathfrak{I}_x) \equiv 1$ dans A. Le lemme est généralisé d'une manière naturelle par le théorème de continuité cité ci-dessus.

D'après les recherches récentes de W. Thimm [7] et Sh. Abhyankar [8] sur les points normaux des ensembles analytiques d'une plus grande codimension, le lemme d'Oka-Rothstein reste valable en des points x où l'idéal ponctuel $\mathfrak{I}_x$ est parfait, comme c'est le cas quand $\mathfrak{I}_x$ possède des générateurs en nombre m_x par exemple (m_x désigne la codimension en x de l'ensemble analytique en question). Ceci résulte aussitôt du théorème énoncé, parce que l'idéal $\mathfrak{I}_x$ est parfait si et seulement si $hd(\mathfrak{O}_x/\mathfrak{I}_x) = m_x$.

(1) En mettant codh $(\mathfrak{I}_x)$-$\dim_x$ (A) pour $m_x - hd(\mathfrak{I}_x)$, ce théorème se traduit aux espaces analytiques.

(2) H. Cartan, *Variétés analytiques complexes et cohomologie*, Colloque de Bruxelles, 1953, p. 41-55.

(3) H. Cartan, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 558.

(4) W. Rothstein, *Math. Ann.*, 121, 1950, p. 340-355, et 124, 1952, p. 303-308.

(5) *Loc. cit.* (4), p. 342 et 304.

(6) K. Oka, *J. Math. Soc. Jap.*, 3, 1951, p. 204-214 et 259-278; *voir* p. 261.

(7) W. Thimm, *Math. Ann.*, 139, 1959, p. 95-114; *voir* Satz 9 et Satz 9 *a*.

(8) Sh. Abhyankar, *Math. Ann.*, 141, 1960, p. 171-192; *voir* (12.3).

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur le problème de Dirichlet pour l'équation elliptique réduite la plus générale, à second membre analytique.* Note (*) de M. **René Gouyon**, transmise par M. Henri Villat.

Nous complétons ici notre précédente Note [1], dont nous reprenons les notations : pour ($|\lambda| < 1/K_1$), rayon de validité des solutions de l'équation intégrale (S'_λ), on a $f \in \mathcal{H}$, en sorte que le problème de Dirichlet (S_λ) est également résolu *dans ce même rayon.*

Pour toute fonction F de M, nous poserons

$$\partial_\nu F = \frac{F(M') - F(M)}{(MM')^\nu} \qquad \text{pour } (M, M') \in D \times D$$

et, si F est, en outre, fonction de P :

$$H_\nu F = \iint_\varpi |\partial_\nu F| \, d\sigma.$$

Lemme I. — *Pour tout* $\nu \leq 1$, $H_\nu G$ *est borné.*

On vérifie dans le cas (auquel ramène une représentation conforme) d'un domaine D circulaire, soit $OM \leq R$: partant de

$$G = \operatorname{Log} \frac{OP.MQ}{R.MP},$$

où Q est le conjugué de P (d'où $MP \leq MQ$), on a

$$|\partial_1 G| \leq \frac{1}{MM'}\left(\left|\operatorname{Log}\frac{PM'}{PM}\right| + \left|\operatorname{Log}\frac{QM'}{QM}\right|\right) \leq \sup\left(\frac{1}{PM}, \frac{1}{PM'}\right) + \sup\left(\frac{1}{QM}, \frac{1}{QM'}\right) \leq \frac{2}{PM} + \frac{2}{PM'},$$

d'où

$$H_1 G \leq 2\iint_\varpi \frac{d\sigma}{PM} + 2\iint_\varpi \frac{d\sigma}{PM'} < 16\pi R.$$

Lemme II. — *Pour tout* $\nu < 1$ *(strictement),* $H_\nu G'_x$ *et* $H_\nu G'_y$ *sont bornés.*

Posons, en effet, dans le cas circulaire,

$$M = (x, y), \qquad M' = (x', y'), \qquad P = (\xi, \eta), \qquad Q = (\xi_1, \eta_1).$$

On a

$$G'_x = U_P(M) - U_Q(M), \qquad \text{avec} \quad U_P(M) = \frac{\xi - x}{MP^2}, \qquad \text{d'où} \quad |\partial_\nu G'_x| \leq |\partial_\nu U_P| + |\partial_\nu U_Q|.$$

Posons

$$x' = x + h\cos\lambda;\ y' = y + h\sin\lambda;\ \xi = x + r\cos\theta;\ \eta = y + r\sin\theta.$$

Il vient (avec $\nu = 1 - \alpha$)

$$|\partial_1 U_P| = \frac{|r\cos(2\theta - \lambda) - h\cos\theta|}{PM.PM'^2}, \qquad \text{d'où} \quad |\partial_\nu U_P| \leq \frac{h^\alpha}{PM.PM'}; \qquad |\partial_\nu U_Q| \leq \frac{h^\alpha}{QM.QM'}$$

et par suite :

$$H_\nu G'_x < 2h^\alpha \iint_\varpi \frac{d\sigma}{PM.PM'}.$$

Or, explicitement (ρ étant le maximum de r sur le rayon d'angle polaire $\theta = \lambda + \varphi$) :

$$\iint \frac{d\sigma}{PM.PM'} = 2\int_0^\pi F(\varphi)\,d\varphi$$

avec, pour $0 \leqq \varphi \leqq 2\pi$:

$$F(\varphi) = \int_0^\rho \frac{dr}{\sqrt{r^2 + h^2 - 2rh\cos\varphi}}$$

$$= \mathrm{Log}\frac{\rho - h\cos\varphi + \sqrt{\rho^2 + h^2 - 2\rho h\cos\varphi}}{h(1-\cos\varphi)} < \mathrm{Log}\frac{4R}{h(1-\cos\varphi)}$$

Il s'ensuit

$$H_\nu G'_x < 4h^\alpha\left(\pi\,\mathrm{Log}\frac{R}{h} + \mathrm{Cte}\right), \quad \text{évidemment borné.}$$

COROLLAIRE I. — *Adoptons désormais la constante* ν *de l'hypothèse* $|\partial_\nu \alpha_{ijk}| < \omega$ *(constante positive) et posons*

$$\sup_\varpi(H_\nu G) = \frac{2\pi d_1}{\varphi(a, b, c)}; \qquad \sup_\varpi(H_\nu G'_x) = \frac{2\pi d_2}{\varphi(a, b, c)}; \qquad \sup_\varpi(H_\nu G'_y) = \frac{2\pi d_3}{\varphi(a, b, c)}.$$

Il s'ensuit, puisque $|\Phi_n| < \mu_n\varphi(a, b, c)$:

$$|\partial_\nu U_{n+1}| < d_1\mu_n; \qquad |\partial_\nu (U_{n+1})'_x| < d_2\mu_n; \qquad |\partial_\nu (U_{n+1})'_y| < d_3\mu_n,$$

Plus commodément, pour $n \geqq 2$:

$$|\partial_\nu U_n| < e_1\mu_n; \qquad |\partial_\nu (U_n)'_x| < e_2\mu_n; \qquad |\partial (U_n)'_y| < e_3\mu_n,$$

e_1, e_2, e_3 étant de nouvelles constantes. On peut les choisir de façon que ces majorations subsistent pour $n = 1$ (puisque, comme les U_{n+1} et leurs dérivées premières, U_1 et ses dérivées premières sont lipschitziens et, *a fortiori*, höldériens d'ordre ν). Il s'ensuit :

$$|\partial_\nu S_I^i(U)| < ie_1a^{i-1}\mu_I; \qquad |\partial_\nu S_J^j(U'_x)| < je_2b^{j-1}\mu_J; \qquad |\partial_\nu S_K^k(U'_y)| < ke_3c^{k-1}\mu_K)$$

d'où

$$|\partial_\nu \sigma_n^{ijk}| < \left(\frac{ie_1}{a} + \frac{je_2}{b} + \frac{ke_3}{c}\right)a^ib^jc^k\mu_n < n\beta a^ib^jc^k\mu_n,$$

avec

$$\beta = \sup\left(\frac{e_1}{a}, \frac{e_2}{b}, \frac{e_3}{c}\right).$$

Joignant l'hypothèse $|\partial_\nu \alpha_{ijk}| < \omega$, on a donc

$$|\partial_\nu(\alpha_{ijk}\sigma_n^{ijk})| < \mu_n a^ib^jc^k(n\beta \sup_\varpi|\alpha_{ijk}| + \omega),$$

d'où, en posant $A = (1 + a)(1 + b)(1 + c)$:

$$|\partial_\nu \Phi_n| < \mu_n[n\beta\varphi(a, b, c) + \omega A^n].$$

Il en résulte finalement, au moins pour n assez grand (soit $n > N$) une majoration de la forme

$$|\Phi_n(M') - \Phi_n(M)| < B^n \mu_n(MM')^\nu, \qquad \text{avec} \quad B = \text{Cte} > A.$$

Corollaire II. — *Combinant à*

$$|\Phi_n| < \mu_n \varphi(a, b, c), \qquad \text{d'où} \qquad |\Phi_n(M') - \Phi_n(M)| < \gamma \mu_n, \qquad \text{avec} \quad \gamma = 2\varphi(a, b, c),$$

on a donc, pour $n > N$ *et pour toute constante* α *telle que* $0 < \alpha < 1$,

$$|\Phi_n(M') - \Phi_n(M)| < \gamma^{1-\alpha} B^{n\alpha} \mu_n (MM')^{\nu\alpha}.$$

Posons

$$f(M) = S_N(M) + R_N(M), \qquad \text{avec} \quad S_N = \sum_{n \leqq N} \lambda^n \Phi_n; \quad R_n = \sum_{n > N} \lambda^n \Phi_n.$$

Il vient

$$|\delta_{\nu\alpha} R_N| < \sum_{n \leqq N} \gamma^{1-\alpha} |\lambda|^n B^{n\alpha} \mu_n,$$

qui, pour tout λ tel que $|\lambda| K_1 < 1$, converge pour α suffisamment petit : il suffit de faire $|\lambda| K_1 B^\alpha < 1$.

Alors, R_N et S_N étant höldériens d'ordres $\nu\alpha$ et ν, f est höldérien d'ordre $\nu\alpha$: la proposition est établie.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) R. Gouyon, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2645.

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Une méthode nouvelle pour la détermination des valeurs et vecteurs propres d'une matrice.* Note de Mme **Monique Ghinea** et M. **Daniel Pham**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans un travail non encore publié l'un des auteurs [1] examine quelques procédés généraux d'itération applicables aux équations algébriques, transcendantes, matricielles, etc. [2].

Nous présentons aujourd'hui un point particulier de ce travail concernant le problème des valeurs propres d'une matrice.

On sait que les méthodes d'itération directe (méthode de la dominante par exemple) n'ont qu'une convergence linéaire, les procédés d'accélération comme celui d'Aitken ne pouvant s'appliquer que lorsqu'on est assez près de la racine. D'autre part les méthodes qui consistent à déterminer le polynome caractéristique (méthodes de Leverrier, Givens, Hessenberg, Lanczos, Samuelson, etc.) exigent souvent des calculs préparatoires pénibles et ne donnent pas toujours les vecteurs propres en même temps que les racines caractéristiques.

La méthode que nous décrivons présente les particularités suivantes :

1° L'équation des valeurs propres est obtenue sous une forme rationnelle très condensée et immédiate à former et pour laquelle les procédés normaux d'itération s'appliquent. En particulier on calculera ces valeurs propres en employant l'itération de Newton-Raphson, les itérations d'ordre supérieur ne semblent pas offrir d'avantages.

2° Dans le calcul de la suite d'itérés $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_p, \ldots$ pour déterminer la valeur propre λ, on obtient au stade du calcul de λ_p une valeur approchée du vecteur propre au stade de λ_{p-1}.

3° Une fois déterminée une valeur propre λ, les autres valeurs propres sont celles d'une matrice d'ordre $n-1$ immédiate à former. La méthode de déflation ainsi mise en évidence semble présenter des avantages sur la méthode bien connue de Wielandt et surtout sur celle de Hotelling.

Écrivons A sous la forme d'une matrice généralisée :

$$A = \begin{pmatrix} a & \varpi \\ \nu & B \end{pmatrix}, \qquad \text{où} \quad a = a_1^1.$$

Si λ désigne une valeur propre et $(x^1, x^2, \ldots, x^n)' = \begin{pmatrix} x \\ X \end{pmatrix}$ désigne le vecteur propre correspondant, on a immédiatement le système

$$(1) \qquad (a-\lambda)x + \varpi X = 0, \qquad \nu x + (B - \lambda I)X = 0.$$

La discussion de ce système est aisée. On aboutit aux conclusions suivantes :

1° *La racine caractéristique λ de A n'est pas racine caractéristique de* B. —

L'élimination de X donne

$$[\lambda - a + w(B - \lambda I)^{-1}v]x = 0$$

et comme la seconde équation du système (1) exige $x \neq 0$ (sans quoi on aurait aussi X = 0) on en tire

$$(2) \qquad f(\lambda) = \lambda - a + w(B - \lambda I)^{-1}v = 0.$$

On vérifie sans peine que $D(B - \lambda I) f(\lambda)$ où D(M) représente le déterminant de la matrice M, n'est autre que le polynome caractéristique de A.

L'équation (2) donne donc toutes les racines caractéristiques de A non racines caractéristiques de B.

Cette équation peut se résoudre par les méthodes normales d'itération, par exemple au moyen de l'itération de Newton-Raphson :

$$(3) \qquad \Phi(\lambda) = \lambda - \frac{f(\lambda)}{f'(\lambda)}, \qquad \text{avec} \quad f'(\lambda) = 1 + w(B - \lambda I)^{-2}v.$$

2° *La racine caractéristique de* A *est aussi racine caractéristique de* B. — La seconde équation du système (1) exige que

$$r(B - \lambda I) = r[vx, (B - \lambda I)],$$

où r(M) désigne le rang de la matrice M.

De deux choses l'une : ou $x = 0$ et la compatibilité du système (1) exige

$$r(B - \lambda I) = r\begin{pmatrix} w \\ B - \lambda I \end{pmatrix} \leq n - 2$$

ou $x \neq 0$ et l'on doit avoir

$$r(B - \lambda_0 I) = r[v, (B - \lambda I)].$$

Pratiquement, si l'on veut explorer les racines caractéristiques communes aux matrices A et B on commence par déterminer une racine caractéristique λ_0 de B et l'on vérifie si l'une des deux conditions :

$$r(B - \lambda_0 I) = r\begin{pmatrix} w \\ B - \lambda_0 I \end{pmatrix},$$
$$r(B - \lambda_0 I) = r[v, (B - \lambda_0 I)]$$

est réalisée; dans l'affirmative on résout le système (1). Si ce système donne un vecteur $\begin{pmatrix} x \\ X \end{pmatrix}$ non trivial λ_0 est racine caractéristique de A.

Pour calculer $\Phi(\lambda_{p-1}) = \lambda_p$ on doit inverser la matrice $(B - \lambda_{p-1} I)$ et calculer $(B - \lambda_{p-1} I)^{-1} v$ qui fournit $X_{p-1} (x = -1)$.

Si la valeur de départ, disons λ_0, est assez proche de la racine on a seulement à inverser $(B - \lambda_0 I)$, les inverses des suivantes $(B - \lambda_1 I)$, $(B - \lambda_2 I)$, ... peuvent se calculer par des procédés d'itération ordinaires, car si $C_0 = (B - \lambda_0 I)^{-1}$ est connu et si l'on pose $\lambda_1 - \lambda_0 = \varepsilon$,

$$C_1 = (B - \lambda_1 I)^{-1} = (B - \lambda_0 I - \varepsilon I)^{-1} = (I - \varepsilon C_0)^{-1} C_0 = C_0 + \varepsilon C_0^2 + \varepsilon^2 C_0^3 + \ldots.$$

La série converge si les racines caractéristiques de C_0 sont en module moindres que $1/\varepsilon$ ce qui est réalisé dès que ε est suffisamment petit.

L'équation (2) donc l'itération (3) semble inapplicable si la racine λ à calculer est très proche d'une racine caractéristique de B car alors la seconde équation du système (1) est mal conditionnée.

Si un tel cas se présente il suffit d'échanger les lignes i et j puis les colonnes i et j de la matrice A, la nouvelle matrice B n'aura pas, en général de racines voisines de λ et la méthode est encore applicable.

Pour calculer les autres racines caractéristiques, une fois λ déterminé, on peut toujours supposer que la première composante du vecteur caractéristique correspondant est égale à -1, quitte à bouleverser l'ordre des lignes et des colonnes de la matrice A.

Les équations (1) s'interprètent facilement à l'aide des opérations élémentaires :

On multiplie les colonnes 2, 3, ..., n de A respectivement par $-x^2$, $-x^3$, ..., $-x^n$, puis on les ajoute à la première; on ajoute ensuite aux lignes 2, 3, ..., n de la matrice obtenue le produit de la première respectivement par x^2, x^3, ..., x^n; on annule alors les 2e, 3e, ..., $n^{\text{ième}}$ éléments de la première colonne de la dernière matrice : la première équation du système (1) dans laquelle on fait $x = -1$ exprime le fait que le premier élément de la première colonne est une valeur propre; la deuxième équation matricielle du système (1) où $x = -1$ exprime le fait que les autres éléments de la première colonne sont nuls.

Il suit de là qu'en supprimant la première ligne et la première colonne de la dernière matrice, on obtient une matrice d'ordre $(n-1)$ admettant toutes les autres racines caractéristiques de A à l'exception de λ. Cette matrice s'écrit $B + X\varpi$.

On peut évidemment se servir de cette déflation quelle que soit la méthode employée pour déterminer λ et le vecteur caractéristique correspondant; la seule précaution à prendre c'est de réduire la première composante de ce vecteur à -1 et le calcul de $B + X\varpi$ est immédiat.

Le point faible de la méthode décrite est qu'elle n'indique pas de quelle valeur approchée il faut partir pour que l'itération (3) converge. La fonction $f(\lambda)$ étant une fonction rationnelle en λ dont le dénominateur est le déterminant $D(B-\lambda I)$, une étude approfondie de l'application numérique de la méthode exige la détermination d'un point de départ rendant l'itération (3) convergente. Cette difficulté une fois résolue, la programmation de la méthode sur calculateur électronique est aisée.

(1) Mme GHINEA, *Thèse* en préparation à la Faculté des Sciences de Caen.

(2) *Cf.* D. PHAM et M. GHINEA, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2262.

ÉLASTICITÉ. — *Sur la résolution, en variable complexe, du premier problème de l'élastostatique plane.* Note (*) de M. **Claude Mathurin**, présentée par M. Joseph Pérès.

Cas où les données sont analytiques et le domaine simplement connexe borné. Réduction à une équation linéaire sur un espace de Banach.

1. Soient : d^* le contour analytique simple borné, d le domaine intérieur $\Phi(x, y) = R[u(z)\bar{z} + v(z)]$ la fonction d'Airy [u', v' holomorphes dans d, continues dans $d + d^*$, $u(o) = v(o) = o$], $p(s)$, $q(s)$ les composantes données sur d^*, analytiques, de $\overrightarrow{\text{grad}}\,\Phi$; $z = \omega(Z)$ [$\omega(o) = o$] une représentation conforme de d sur le disque unité D [$\omega(Z)$ holomorphe pour $|Z| < a$, $1/\omega'(Z)$ pour $|Z| < a_1 \leqq a$, $a_1 > 1$].

Conditions aux limites [1] :

$$\forall Z \in D^* : \quad \overline{u(Z)} + \frac{\overline{\omega(Z)}}{\omega'(Z)}\frac{du}{dZ} + \frac{dv}{dz} = p(s) - iq(s). \tag{1}$$

Soient : E_1 l'espace vectoriel, sur le corps K des complexes, des fonctions $h(z)$, holomorphes dans d, continues dans $d + d^*$, $E \subset E_1$ le sous-espace des fonctions $g(z)$ nulles pour $z = o$, $\overline{E}_1$ (resp. $\overline{E}$) l'espace des fonctions $\overline{h(z)}$ [resp. $\overline{g(z)}$], $F = \overline{E} \times E_1$ l'espace produit, contenant les deux sous-espaces supplémentaires $\overline{E} \times o$ et $o \times E_1$, respectivement isomorphes à $\overline{E}$ et E_1 (u, $v \in E$), $L \supset E_1$ l'espace des fonctions $l(z)$, définies et continues sur d^*. $p(s) - i\,q(s)$ est la trace sur D^* (ou d^*) d'une fonction $\lambda(Z)$ holomorphe dans une couronne $Q(\rho_1, \rho_2)$ [$\rho_1 < |Z| < \rho_2$] contenant D^*, et $\forall Z \in D^*$, $\overline{Z} = 1/Z$.

2. L'équation (1) se prolonge analytiquement à une couronne $Q(\rho'_1, \rho'_2)$ et $\forall$ solution de (1), $u(Z)$ et dv/dz sont nécessairement holomorphes pour $|Z| < \rho'_2$ ($\rho'_2 > 1$).

3. Lemme. — $\forall f = (\bar{g}, h) \in F$, $\forall l \in L$ *la condition*

$$\forall z \in d^* : \quad \overline{g(z)} + h(z) = l(z) \tag{2}$$

définit une application linéaire régulière A *de* L *sur* F [*construction de* g, h *par résolution de deux problèmes de Dirichlet pour* d].

En particulier, si l est la trace sur D^* d'une fonction holomorphe dans une couronne $Q(\rho_1, \rho_2)$, h est homolorphe pour $|Z| < \rho_2$ et g pour $|Z| < 1/\rho_1$, nombre qui ne dépend que des singularités de l *intérieures à* D.

4. Corollaire. — *Soit* $(\overline{g}, h) = \mathrm{A}\,\lambda$. *Le changement d'inconnues* : $u_1 = g - u$, $dv_1/d\mathrm{Z} = h - (dv/d\mathrm{Z})$ *dans* (1), *conduit à l'équation canonique équivalente*

$$(3)\qquad \forall \mathrm{Z} \in \mathrm{D}^* : \quad \overline{u_1(\mathrm{Z})} + \frac{\overline{\omega}\left(\frac{1}{\mathrm{Z}}\right)}{\omega'(\mathrm{Z})}\frac{du_1}{d\mathrm{Z}} + \frac{dv_1}{dz} = \frac{\overline{\omega}\left(\frac{1}{\mathrm{Z}}\right)}{\omega'(\mathrm{Z})}\frac{dg}{d\mathrm{Z}}.$$

Le deuxième membre de (3) est la trace sur D* d'une fonction holomorphe dans $\mathrm{Q}[1/a, \inf(1/\rho_1, a_1)]$ dont les singularités dans D sont celles de la « fonction caractéristique » de d^* :

$$\mathrm{G}(\mathrm{Z}) = \overline{\omega}\left(\frac{1}{\mathrm{Z}}\right) \quad (^2).$$

5. $\forall e \in \mathrm{E}$, *la condition*

$$\forall \mathrm{Z} \in \mathrm{D}^* : \quad \frac{\overline{\omega}\left(\frac{1}{\mathrm{Z}}\right)}{\omega'(\mathrm{Z})}\frac{de}{d\mathrm{Z}} = \overline{g} + h, \qquad [(\overline{g}, h) \in \mathrm{F}]$$

définit une application linéaire M *de* E *dans* $\overline{\mathrm{E}}$: $\overline{g} = \mathrm{M}.e$, *et g est holomorphe pour* $|\mathrm{Z}| < a$.

M est le produit des trois applications linéaires.

$$e \to \frac{\overline{\omega}\left(\frac{1}{\mathrm{Z}}\right)}{\omega'(\mathrm{Z})}\frac{de}{d\mathrm{Z}} = l \in \mathrm{L} \xrightarrow{\Lambda} f = (\overline{g}, h) \in \mathrm{F} \to (\text{projection sur } \overline{\mathrm{E}})\,\overline{g}.$$

Notation : $f = \mathrm{B}\,e$.

6. D'après (3) (indice supprimés), en notant

$$\begin{matrix} (\overline{\varphi}, h) = \mathrm{B}u \\ (\overline{\psi}, k) = \mathrm{B}g \end{matrix} \Rightarrow \begin{matrix} \overline{\varphi} = \mathrm{M}u, \\ \overline{\psi} = \mathrm{M}g \end{matrix}$$

et en projetant (3) sur $\overline{\mathrm{E}}$ et E_1, on obtient le système équivalent :

$$(4)\qquad \overline{u} + \mathrm{M}u = \mathrm{M}g,$$

équation résolvante, d'unique inconnue u,

$$(5)\qquad h + \frac{dv}{dz} = k.$$

L'équation (4), écrite $\overline{u} = \mathrm{M}(g - u) \Rightarrow u$ holomorphe pour $|\mathrm{Z}| < a$.

7. Soit Δ le disque ouvert $|\mathrm{Z}| < \rho$, ρ arbitraire tel que $1 < \rho < a$. Dorénavant E (resp. $\overline{\mathrm{E}}$) désignera l'espace vectoriel sur K des fonctions $e(\mathrm{Z})$ [resp. $\overline{e(\mathrm{Z})}$], holomorphes dans Δ, continues dans $\Delta + \Delta^*$, nulles pour $\mathrm{Z} = 0$, E et $\overline{\mathrm{E}}$ sont des espaces de Banach pour la norme de la convergence uniforme

$$\|e\| = \sup_{\mathrm{Z} \in \Delta^*} |e|.$$

8. Soient : $\overline{M}$ l'opérateur linéaire défini par $M\,u = \bar{\varphi} \Leftrightarrow \overline{M}.\bar{u} = \varphi$ appliquant $\overline{E}$ dans E, et H l'opérateur linéaire *appliquant* E *dans* E : $H = \overline{M}\,M$.

$$(4) \Rightarrow u + \overline{M}.\bar{u} = \overline{M}.\bar{g} \Rightarrow (\text{en posant } F = \overline{M}.\bar{g} - Hg),$$

$$(I - H)\,u = F. \qquad (6)$$

(6) est une équation linéaire dans E, d'ailleurs non équivalente à (4). Une étude ultérieure permettra de préciser quelles solutions de (6) sont solutions de (4), et de résoudre complètement l'équation de Fredholm équivalente à (6).

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) MUSKHELISHVILI, *Some basic problems of the mathematical theory of Elasticity.*

(2) GARABEDIAN, *Applications of analytic continuation...* (*J. Rat. mech.*, V. N. 3, 1954).

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Frottement turbulent dans les conduites. Visualisation de la sous-couche laminaire.* Note (*) de MM. **Louis A. Sackmann** et **Jean Paul Hettler**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Introduction. — Les lois de l'écoulement dans les conduites, en régime turbulent, élaborées par Prandtl et Karman ([1]), ([2]) ont été vérifiées en grande partie par Nikuradse ([3]). Depuis des critiques de forme et de fond ont été formulées ([4]), ([5]). Nous cherchons à contrôler certains résultats en nous attachant aussi bien au domaine lisse qu'au domaine rugueux, où, à l'heure actuelle, beaucoup de mises au point restent à faire. Ceci nous menait à monter une installation d'étude de perte de charge pour confronter essentiellement le frottement fluide près des parois. Parallèlement aux études purement quantitatives (mesure de pertes de charge, de profils de vitesse) nous accordons une large place aux études qualitatives (visualisation d'écoulements près de la paroi, sillages dans les zones rugueuses). La visualisation de la couche laminaire secondaire en conduites lisses, basée sur une application concrète de la Micro-Mécanique des fluides ([6]) en est une première étape et fait l'objet de cette Note.

2. Rappels théoriques. — Les théories de Prandtl et Karman sur la mécanique de l'écoulement turbulent des fluides en conduites prévoient dans des zones voisines de la paroi, l'existence d'un écoulement particulier : la couche laminaire secondaire. En effet, dans cette zone la paroi lisse ne permet plus de déplacement transversal, l'échange de quantité de mouvement ne se manifeste plus, et l'équation de la turbulence $\tau = \rho l^2 (du/dy)^2$ n'est plus valable; il y a frottement visqueux suivant l'équation

$$\tau = \mu \frac{du}{dy};$$

τ, contrainte tangentielle, avec τ_0 contrainte à la paroi,
ρ, masse spécifique du fluide;
μ, viscosité absolue;
$\sqrt{\tau_0/\rho}$, vitesse de frottement $= u_*$;
ν, viscosité cinématique;
l, parcours de mélange de Prandtl;
u, vitesse en un point à distance y de la paroi;
du/dy, gradient de vitesse;
U, vitesse moyenne dans la conduite;
D, diamètre de la conduite;
$R = UD\rho/\mu$, nombre de Reynolds;
$y^+ = u_* y/\nu$; $u^+ = u/u_*$, grandeurs sans dimensions.

Si δ est l'épaisseur du film laminaire la théorie conduit à

$$y^+_{(y=\delta)} = \frac{u_* \delta}{\nu} = \text{Cte} = \text{N}, \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{\delta = \frac{\text{N}\nu}{u_*}.}$$

La constante N = 11,5 a été obtenue par interpolation et déduite de la mesure de profils de vitesse (Nikuradse). L'épaisseur de cette sous-couche laminaire est extrêmement faible (de l'ordre de quelques dizièmes de millimètre) et son existence n'a pas été confirmée jusqu'à présent par la voie expérimentale : c'est un écoulement particulier, limité à la paroi, en liaison statistique avec le restant de la masse turbulente.

3. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — L'installation comporte un élément de conduite en plexiglas. Un orifice dans la paroi permet l'injection d'un liquide coloré dans le film laminaire. Nous n'insistons pas, dans cette Note, sur la technique et les mises au point délicates qui s'avéraient nécessaires [7]. L'observation — ou la photographie — d'un filet coloré émis dans la sous-couche laminaire se font suivant deux directions rectangulaires dans un même plan de section droite de la conduite :

1° *Vue de face.* — Suivant un diamètre, par mise au point sur la face opposée (concave) comprenant l'orifice d'émission des filets colorés grâce à la transparence de l'élément d'essais (*fig.* 1).

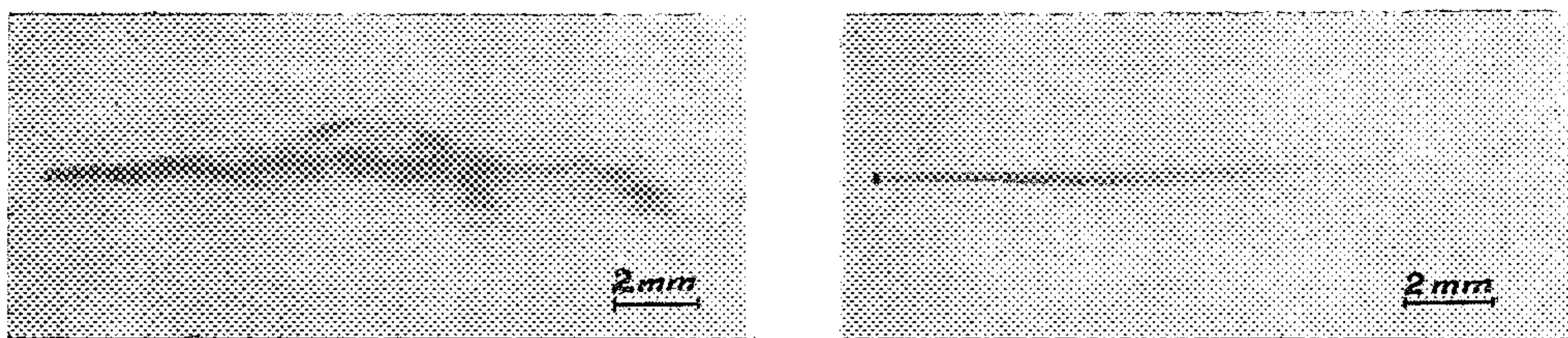


Fig. 1 *a.* — Vue de face.
Cas de trop forte injection : écoulement laminaire invisible.
Fig. 1 *b.* — Vue de face.
Injection correcte dans le film laminaire : R = 100 000.

2° *Vue de profil.* — Suivant une tangente, par mise au point sur le plan méridien des mêmes filets colorés (axe optique perpendiculaire au précédent) grâce à un orifice creusé spécialement dans la paroi du tube (*fig.* 2).

4. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION. — Par ce procédé, nous avons pu visualiser le film laminaire et reconstituer sa structure géométrique, le régime atteignant des nombres de Reynolds voisins de 100 000.

En ce qui concerne les vues de face (*fig.* 1), la difficulté était d'obtenir une injection correcte dans la zone laminaire, sans détruire celle-ci : la pression du liquide injecté doit être égale à la pression statique de la conduite. En effet, un liquide injecté à pression trop élevée atteint la zone turbulente et les filets laminaires sont cachés par les mouvements turbulents. Par contre, en vue de profil (*fig.* 2), une injection dépassant très légèrement le film laminaire, permet de bien situer ce dernier : cette méthode peut d'ailleurs se prêter à la mesure de l'épaisseur de celui-ci. Au-delà de la limite R = 100 000, la visualisation de cette pellicule laminaire s'est révélée de plus en plus difficile, le filet coloré devient flou, quasi imperceptible. Cette limite est fonction du diamètre de l'orifice d'injection.

Ces résultats montrent le bien-fondé de l'hypothèse Prandtl-Karman et confirment la solidité des lois de l'écoulement en conduites lisses établies par ces derniers. L'épaisseur du film laminaire étant une fonction décroissante du nombre de Reynolds, nous nous efforçons de vérifier ce fait : des essais sont en cours en vue de la mesure de l'épaisseur de la couche laminaire secondaire [8].

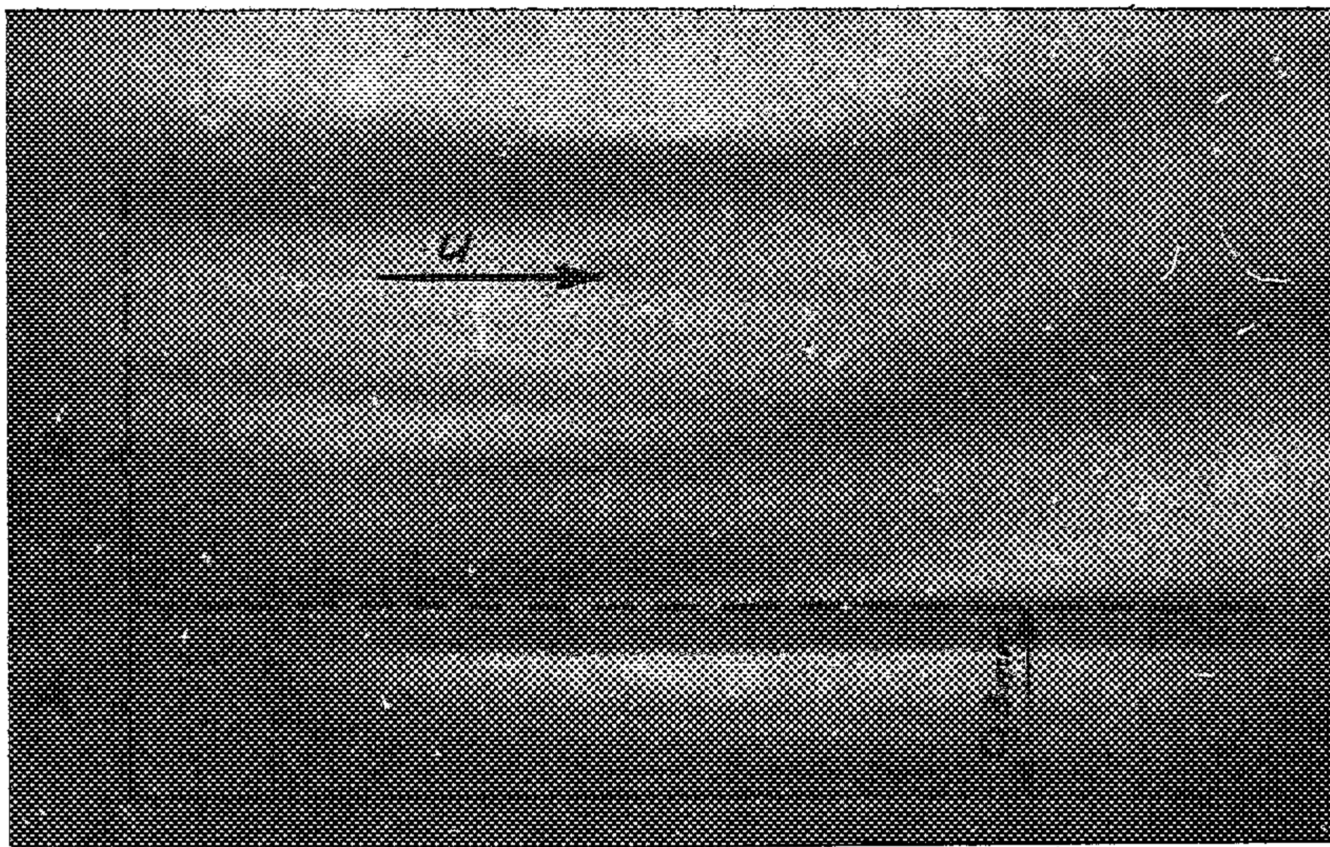


Fig. 2. — Vue de profil. Injection dépassant le film laminaire : on distingue nettement l'écoulement laminaire (zone A) des diffusions turbulentes (zone B). XX′, génératrice de la conduite (paroi).

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) L. Prandtl, *Z. A. M. M.*, 5, 1925.

(2) Karman, *Mechanische Ähnlichkeit u. Turbulenz* (Nachrichten der Wissenschaften von Göttingen, 1930).

(3) Nikuradse, Rapports Z. V. D. I. n°, 356 et 361.

(4) B. A. Bakhmeteff, *Mécanique de l'écoulement turbulent des fluides*, film laminaire, p. 49 et 93.

(5) Williamson, *Houille Blanche*, n° 5, 1951.

(6) L.-A. Sackmann, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, 3, n° 263.

(7) L'installation et les techniques feront l'objet d'une publication spéciale.

(8) Fera l'objet d'une prochaine communication.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Effet d'une injection de fluide dans l'eau morte, sur les conditions de recollement d'un écoulement plan supersonique.* Note (*) de M. **Pierre Carrière**, présentée par M. Maurice Roy.

Un écoulement décollé de Mach M_1 subit au moment du recollement une déviation Ψ qui dépend d'un paramètre K lié à la distribution de vitesse dans la couche de mélange. La variation δK de ce paramètre sous l'effet d'une injection de fluide dans l'eau morte et la variation $\delta\Psi$ qui en résulte s'expriment en fonction du débit et de la quantité de mouvement injectés. La forme très générale de l'expression obtenue est confirmée par l'expérience.

1. Quand un écoulement supersonique subit un décollement en B (*fig.* 1) et recolle en R sur la paroi aval, une couche de mélange se développe à partir de B, séparant l'écoulement extérieur non visqueux de la zone « d'eau morte » emprisonnée contre la paroi. De B en C la couche de mélange reste isobare; à partir de C la pression remonte progressivement tandis que l'écoulement extérieur s'infléchit pour reprendre finalement en aval de R la direction imposée par la paroi.

La ligne limite (l) qui aboutit en R sépare les lignes de courant qui s'échappent vers l'aval de celles qui, ne pouvant surmonter le gradient de pression au voisinage de R, retournent dans l'eau morte. Ce gradient est défini par l'état de l'écoulement extérieur (1) qui borde la zone isobare, et par l'angle Ψ dont cet écoulement devra tourner pour reprendre la direction de la paroi.

La vitesse en C, sur la ligne limite étant $u_l = K u_1$, le critère de recollement s'exprime sous la forme, que nous supposerons connue :

$$\Psi = \Psi(M_1, K). \qquad (1)$$

Dans le cas simple où aucune injection n'est opérée dans l'eau morte (*cas de référence*), désignons par

$$\bar{\varphi}(x, y) = \frac{u}{u_1} \qquad \text{et} \qquad \bar{\theta}(x, y) = \frac{\rho}{\rho_1}$$

les fonctions qui déterminent les profils de vitesse et de densité dans la zone de mélange (x étant compté à partir de B, sur la ligne de jet idéale). La zone de mélange étant de très faible épaisseur, ces fonctions prennent les valeurs limites

$$\bar{\varphi}(x, -\infty) = 0, \qquad \bar{\varphi}(x, +\infty) = \bar{\theta}(x, +\infty) = 1.$$

Considérons une ligne de courant (Y) éloignée de la zone de mélange, et par suite parallèle à Bx. Toute autre ligne de courant est repérée, à chaque abscisse x, par son ordonnée y définie par

$$\int_y^Y \bar{\theta} \cdot \bar{\varphi} \, dy = \frac{q}{\rho_1 u_1},$$

où q désigne un débit constant par unité d'envergure. En particulier, l'ordonnée $\bar{y}_j$ de la ligne limite correspondra dans le cas de référence à la valeur q_j du débit passant à l'origine entre B et y. La valeur $\overline{K} = \bar{\varphi}(x_r, \bar{y}_j)$ donnera alors la condition de recollement

$$\overline{\Psi} = \Psi(M_1, \overline{K}).$$

2. Procédons maintenant en $x = 0$, $y < 0$, à l'injection d'un débit q, de quantité de mouvement i, parallèle à Ox. Pour maintenir invariant le Mach M_1, la paroi devra être déviée de $\delta\Psi$ (*fig.* 2), grandeur que nous allons calculer dans le cas où $q/\rho_1 \bar{u}_1$ et $i/\rho_1 u_1^2$ sont petits.

Nous admettons que l'injection ne modifie pas la *forme* du profil des vitesses; si la température d'eau morte est maintenue constante, la *forme*

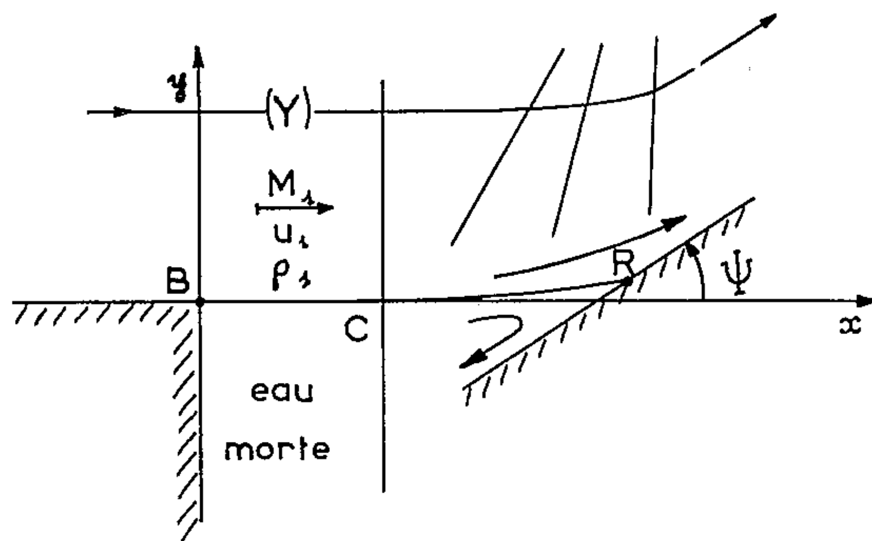


fig.1 : sans injection.

du profil de densités est alors invariante.

Mais, pour satisfaire globalement au théorème des quantités de mouvement, nous devons par contre faire subir à ces profils une translation δy, telle que

$$\int_{-\infty}^{Y} \bar{\theta}(x, y+\delta y)\,\bar{\varphi}^2(x, y+\delta y)\,dy = \int_{-\infty}^{Y} \bar{\theta}(x, y)\,\bar{\varphi}^2(x, y)\,dy + \frac{i}{\rho_1 u_1^2}.$$

Comme $\bar{\theta}.\bar{\varphi}^2 \neq 1$ pour y voisin de Y, on trouve

$$\delta y = \frac{i}{\rho_1 u_1^2}, \tag{2}$$

$$\varphi(x, y) = \bar{\varphi}(x, y+\delta y), \qquad \theta(x, y) = \bar{\theta}(x, y+\delta y). \tag{3}$$

L'ordonnée y_l de la ligne limite (1) est ensuite déterminée en écrivant qu'elle satisfait à la condition d'évacuation vers l'aval du débit q injecté dans l'eau morte, d'où

$$\int_{y_l}^{Y} \bar{\theta}(x, y+\delta y)\,\bar{\varphi}(x, y+\delta y)\,dy = \int_{\bar{y}_l}^{Y} \bar{\theta}(x, y)\,\bar{\varphi}(x, y) + \frac{q}{\rho_1 u_1}.$$

Compte tenu de (2) et du fait que, par hypothèse, $y_l - y_j$ est faible :

$$y_l + \delta y = y_j + \left(\frac{i}{\rho_1 u_1^2} - \frac{q}{\rho_1 u_1}\right)\frac{1}{\bar{\theta}_j . \bar{\varphi}_j},$$

et par suite, à l'abscisse $x = x_r$:

$$\delta \mathrm{K} = \bar{\varphi}(y_l + \delta y) - \bar{\varphi}(\bar{y}_j) = \frac{1}{\bar{\theta}_j . \bar{\varphi}_j}\left(\frac{d\bar{\varphi}}{dy}\right)_j \left[\frac{i}{\rho_1 u_1^2} - \frac{q}{\rho_1 u_1}\right],$$

d'où

(4)
$$\delta \Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial \mathrm{K}} \frac{1}{\bar{\theta}_j . \bar{\mathrm{K}}}\left(\frac{d\bar{\varphi}}{dy}\right)_j \left[\frac{i}{\rho_1 u_1^2} - \frac{q}{\rho_1 u_1}\right].$$

L'intensité de la perturbation apportée aux conditions de recollement est donc proportionnelle à la différence $(i/\rho_1 u_1^2) - (q/\rho_1 u_1)$.

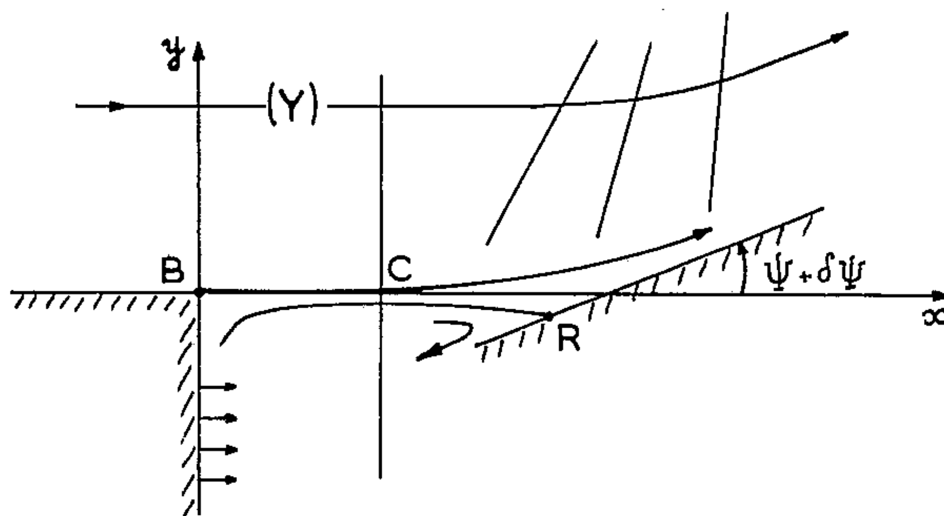


Fig.2 : avec injection.

3. Si le débit q est injecté à travers un orifice fixe et si l'on accroît progressivement la pression d'injection, l'enthalpie de la source restant constante, $\delta\Psi$ passe par un minimum; pour $M_1 = 2{,}5$ la pression d'injection est alors égale à $1{,}35\, p_1$, résultat confirmé par l'expérience.

Si l'on assimile la présence en B d'une couche limite d'épaisseur δ, à un effet d'injection dans l'eau morte d'un écoulement sans couche limite initiale,

$$\frac{i}{\rho_1 u_1^2} - \frac{q}{\rho_1 u_1} = -\int_0^{\delta} \frac{\rho u}{\rho_1 u_1}\left(1 - \frac{u}{u_1}\right) dy = -\delta_2.$$

L'effet $\delta\Psi$ de l'introduction de cette couche limite est donc équivalent à l'injection à très faible vitesse ($i = 0$) dans l'eau morte, d'un débit $q = \rho_1 u_1 \delta_2$, résultat récemment démontré par une autre voie [1].

(*) Séance du 5 décembre 1960.

[1] P. CARRIÈRE et M. SIRIEIX, *Facteurs influençant le recollement d'un écoulement supersonique* (*Xe Congrès international de Mécanique appliquée*, Stresa, 1960).

(Laboratoires de l'O. N. E. R. A., Châtillon-sous-Bagneux, Seine.)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Étude expérimentale de la mise en régime permanent et de l'amortissement d'un volume cylindrique de liquide conducteur en rotation dans un champ magnétique.* Note (*) de MM. **Yves Poirier** et **Jean Robert**, transmise par M. Charles Camichel.

Étude expérimentale de la mise en vitesse et de l'amortissement d'un volume cylindrique occupé par un liquide conducteur et soumis à un champ magnétique. Paramètres fondamentaux. Courbes expérimentales pour quelques valeurs de ces paramètres.

Une Note précédente (1) étudiait l'aspect théorique de la mise en vitesse et de l'amortissement d'un volume cylindrique de liquide de longueur infinie en rotation dans un champ magnétique central d'intensité constante. Le présent travail envisage un problème de cette nature sous l'angle expérimental.

Toutefois, les hypothèses retenues dans l'étude théorique n'ont pu être réalisées en raison de difficultés d'ordre pratique; en particulier, l'obtention

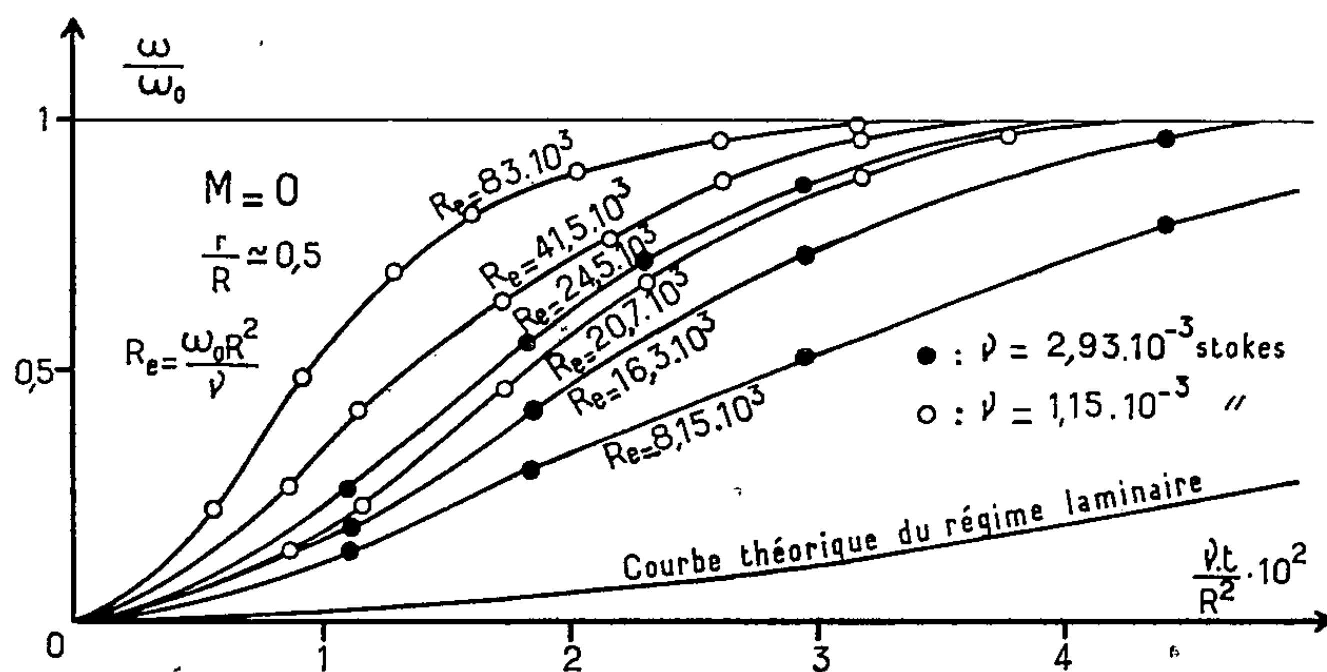


Fig. 1.

d'un champ magnétique élevé nécessitant une limitation du milieu, l'expérimentation est effectuée avec un tube cylindrique de faibles dimensions (longueur, 80 mm; rayon R, 20 mm), en plexiglas, fermé aux deux extrémités et rempli de liquide. Par ailleurs, le champ magnétique utilisé est uniforme et normal à l'axe du cylindre.

Dans l'étude de la mise en vitesse du liquide, le cylindre est brusquement entraîné à la vitesse angulaire ω_0, à un instant pris pour origine des temps. On se propose de déterminer la variation, en fonction du temps t, de la vitesse angulaire ω en un point du liquide, choisi par exemple à la distance $r = 0{,}5$ R de l'axe. On étudie de même l'amortissement du liquide : le régime permanent étant préalablement établi, on arrête brusquement le cylindre.

La vitesse angulaire du liquide au point considéré est mesurée à l'aide d'un système de deux palettes étroites, placées à $r = 0,5$ R de l'axe, d'inertie négligeable, diamétralement opposées, solidaires d'une tige très fine coaxiale au cylindre et pouvant tourner librement. On filme la rotation d'un index lié à la tige, la vitesse de déroulement du film étant préalablement étalonnée. Dans ces conditions, la reproductibilité des mesures est satisfaisante sous réserve de ne pas opérer à des vitesses trop faibles.

Mise en vitesse et amortissement lorsque le champ magnétique est nul. Similitude. — Les liquides utilisés sont le mercure et le sulfure de carbone. Les résultats correspondants montrent que le rapport ω/ω_0 dépend, non seulement du paramètre $\nu t/R^2$ mis en évidence par les calculs théoriques, mais aussi de la vitesse angulaire ω_0 du cylindre.

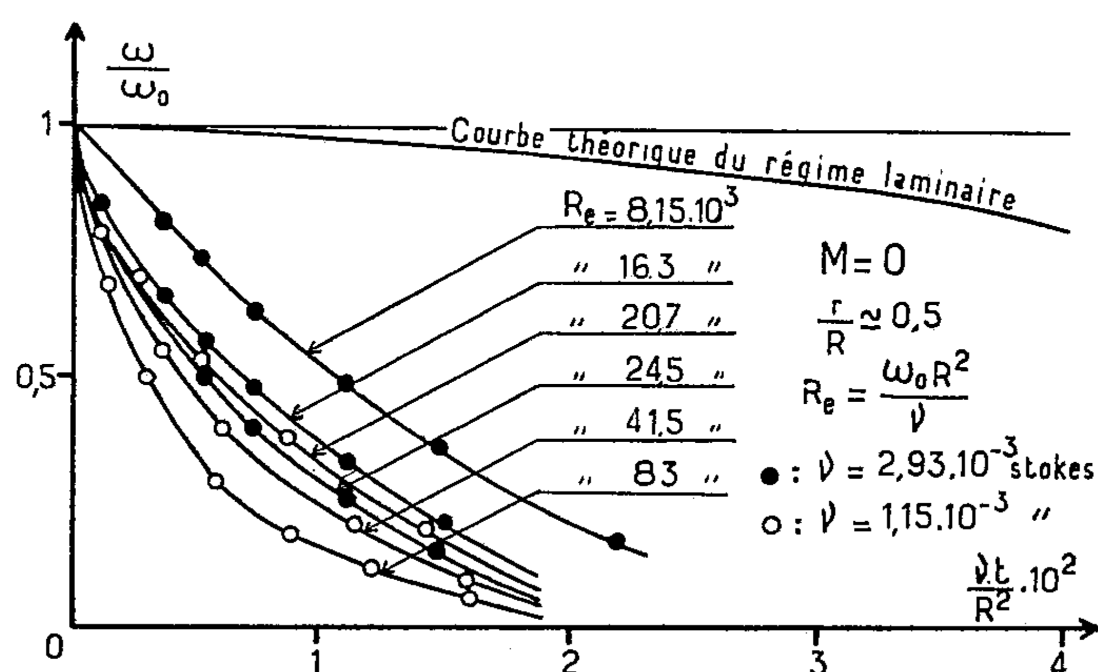


Fig. 2.

Si l'on pose que ω dépend de R, de t, de ω_0 et des constantes physiques du liquide étudié, un calcul dimensionnel donne la relation

$$\frac{\omega}{\omega_0} = f\left(\frac{\omega_0 R^2}{\nu}, \frac{\nu t}{R^2}\right).$$

La variation du rapport ω/ω_0 a été étudiée en fonction de $\nu t/R^2$ pour plusieurs valeurs du paramètre $\omega_0 R^2/\nu$ analogue à un nombre de Reynolds. Les résultats, représentés sur les figures 1 et 2, sont en bon accord avec les lois de similitude (mercure : points blancs; sulfure de carbone : points noirs).

On voit que la mise en vitesse et l'amortissement sont plus rapides que ne le prévoyait la théorie précédente ([1]). Cette différence peut être attribuée à un effet de turbulence, la gamme des nombres de Reynolds obtenus ici s'étendant de 8 150 à 83 000. Le procédé de mesure utilisé interdit d'ailleurs l'expérimentation à des nombres de Reynolds plus faibles, les mesures manquant alors de reproductibilité.

Mise en vitesse et amortissement en présence d'un champ magnétique uniforme. — Le liquide utilisé est le mercure. L'expérience montre

que ω/ω_0 dépend ici des deux paramètres $\nu t/R^2$ et $M = \mu HR(\sigma/\eta)^{1/2}$ ainsi que du nombre de Reynolds $\omega_0 R^2/\nu$ alors que la théorie ne faisait apparaître que les deux premiers. Les régimes transitoires de mise en vitesse et d'amortissement sont donc étudiés pour un seul nombre de Reynolds ($\omega_0 R^2/\nu = 20,7.10^3$).

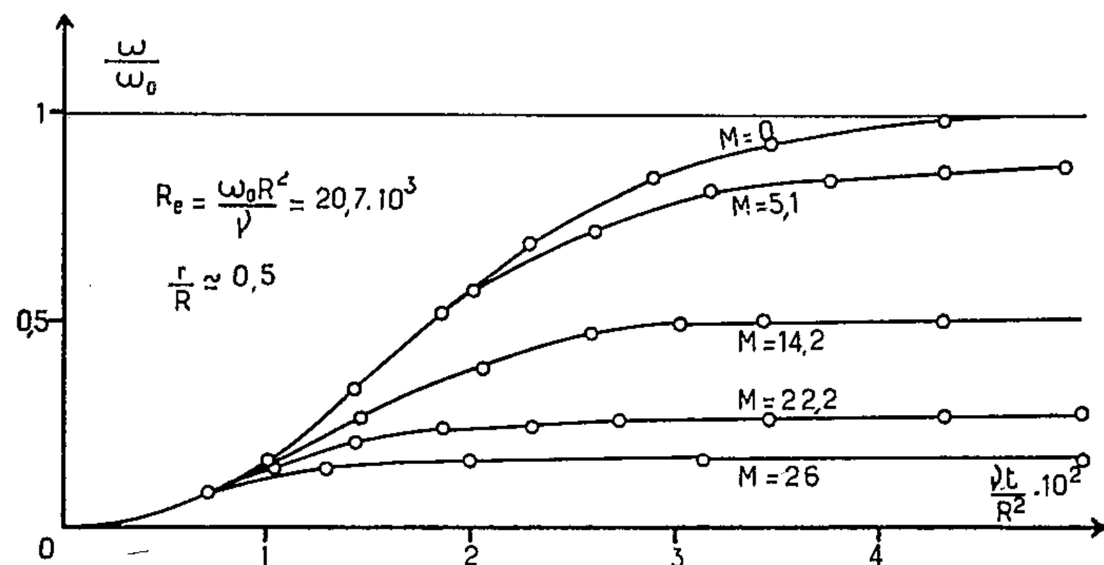


Fig. 3.

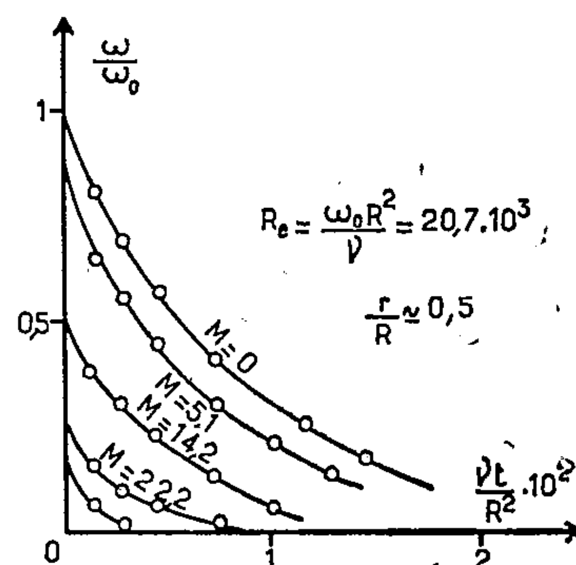


Fig. 4.

Les figures 3 et 4 montrent que les durées de mise en vitesse et d'amortissement sont notablement plus courtes en présence du champ magnétique qu'en l'absence de celui-ci; c'est ce que prévoyait la théorie précédente. La figure 3 décèle notamment une influence assez réduite du champ au début du mouvement transitoire. Ce n'est en effet qu'à l'approche du mouvement permanent que les courbes relatives à $M = 0$ et $M \neq 0$ se séparent. Il est probable que l'écoulement est turbulent aux faibles valeurs de $\nu t/R^2$ et que le champ magnétique n'exerce alors de ce fait qu'une action réduite sur le mouvement.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) R. Causse et Y. Poirier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1056.

(*Laboratoire de Physique Industrielle, Faculté des Sciences, Alger.*)

ASTRONOMIE. — *Photométrie de la lumière zodiacale.*
Note (*) de M. **Robert Robley**, transmise par M. Alexandre Dauvillier.

L'auteur a mesuré la brillance absolue de la lumière zodiacale, au moyen de filtres interférentiels, dans trois domaines spectraux.

Nous observons la lumière zodiacale à l'Observatoire du Pic du Midi avec le télescope de 60 cm équipé d'un photomultiplicateur Lallemand; on sélectionne trois régions spectrales au moyen de filtres interférentiels de fabrication Schott, dont les caractéristiques sont les suivantes :

λ en Å pour la transmission maximale	4 630	5 280	6 165
Demi-largeur en Å	120	90	170

Les observations sont faites dans le plan de l'écliptique et pour une distance zénithale constante, $\zeta = 75^\circ$. Connaissant le champ instrumental (7 mn carrées), nous pouvons exprimer les brillances en unités absolues par comparaison avec l'étoile polaire supposée de même type spectral que le Soleil. Nous pourrons ensuite comparer ces brillances avec le pouvoir émissif spectral du Soleil, soit d'après les premières mesures d'Abbot :

4 630 Å	5 280 Å	6 165 Å	
37,0	34,9	28,9	(10^5 ergs/cm²/s/stér/Å).

Pour la réduction des observations, nous adoptons l'approximation d'une brillance uniforme $\overline{B}_0$ de la voûte céleste (à l'exception bien entendu des cônes lumineux de la lumière zodiacale), ainsi que celle d'une diffusion atmosphérique isotrope. Dans ces conditions la formule de D. Barbier ([1])

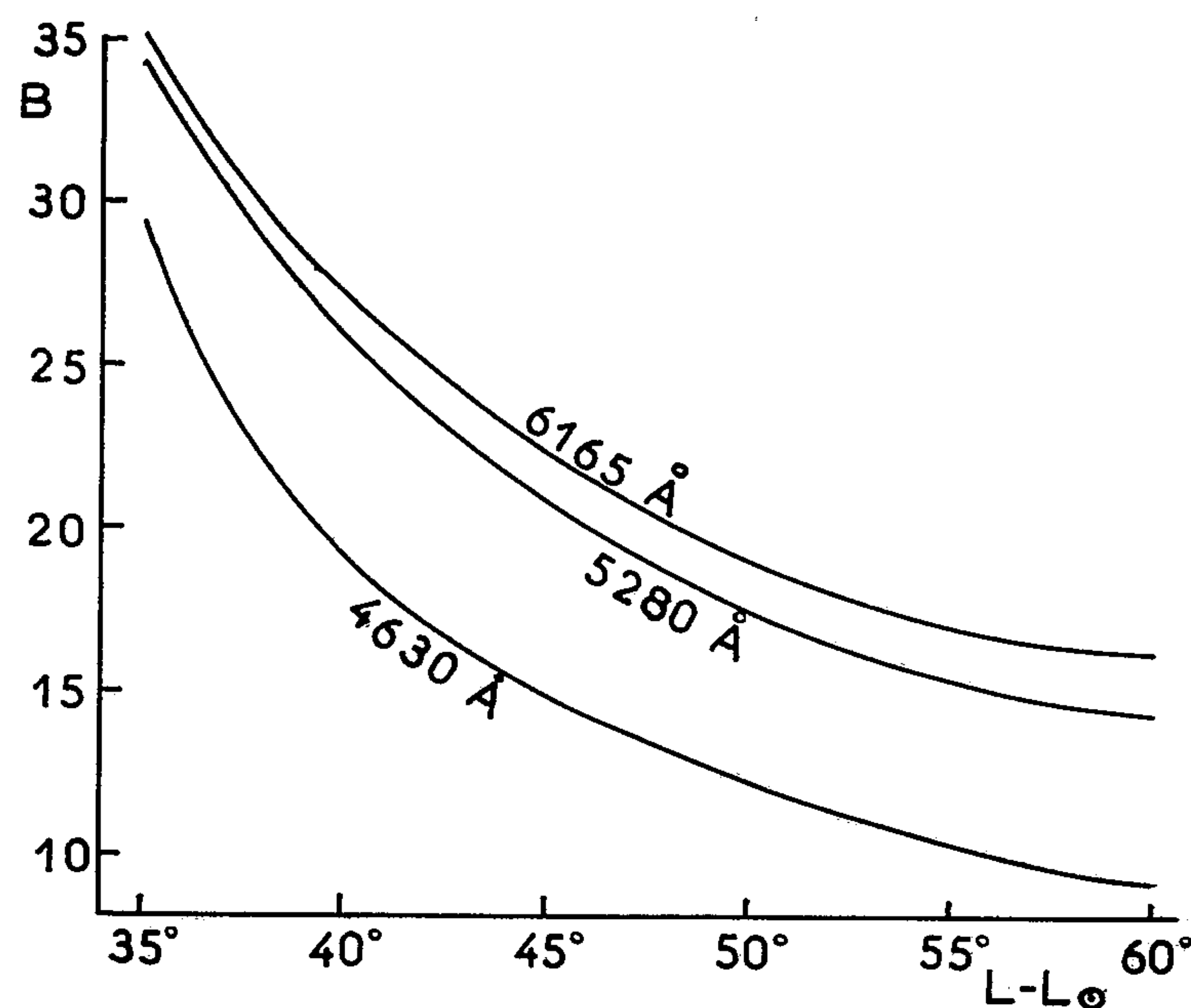
$$B = B_0 e^{-\tau \operatorname{séc} \zeta} + \frac{\overline{B}_0}{2}(1 - e^{-\tau' \operatorname{séc} \zeta})(1 + X) \tag{1}$$

convient parfaitement. Dans cette formule nous prenons pour τ' la valeur théorique de l'extinction à l'altitude du Pic du Midi, τ s'en déduit en ajoutant l'absorption de 0,25 cm d'ozone. X dépend de l'albedo μ du sol; étant donnée l'importance de l'enneigement, nous adoptons $\mu = 0,6$ dans le bleu, $\mu = 0,4$ dans le vert et $\mu = 0$ dans le rouge (nous avons vérifié que dans ce domaine, toute valeur de μ différente de zéro n'introduit qu'une correction négligeable).

Dès lors la réduction des observations se fait en deux temps : pour la lumière extra-terrestre d'abord, on considère la diffusion dans l'atmosphère due à 90 étoiles de magnitude visuelle 10 par degré carré (valeur moyenne d'après les mesures de dénombrement stellaire et compte tenu du champ instrumental très petit) à laquelle on ajoute la lumière transmise et diffusée due à 50 étoiles de magnitude visuelle 10 par degré carré (moyenne d'après les mesures de diffusion interstellaire); ensuite on intro-

duit une correction de diffusion déterminée à partir de $\bar{B}$ observé dans plusieurs azimuts et à différentes époques de la nuit et diminuée de la lumière extra-terrestre.

La réduction des mesures porte sur la moyenne de trois séries d'observations faites en février et mars 1960; les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau ci-dessous et sur la figure ci-jointe; elles représentent la



Brillance totale (LZ + CN) exprimée en 10^{-7} ergs/s/cm²/stér/Å, en fonction de la distance angulaire au Soleil dans l'écliptique, pour trois longueurs d'ondes.

brillance de la lumière zodiacale et du fond continu nocturne (désignés par LZ + CN).

Distance au Soleil....	35°.	40°.	45°.	50°.	55°.	60°.	
B (LZ + CN) :							
4 630 Å........	29,4	19,2	15,0	13,3	10,4	9,2	10^{-7}ergs/s/cm²/stér/Å
5 280 Å........	34,4	25,9	21,1	17,7	15.5	14,4	10^{-7}ergs/s/cm²/stér/Å
6 165 Å........	35,3	27,1	22,7	19,2	17,0	16,3	10^{-7}ergs/s/cm²/stér/Å

On peut constater que la lumière ainsi obtenue est nettement plus rouge que la lumière solaire. Dans l'hypothèse d'un fond continu nocturne non polarisé, la connaissance de la polarisation de la lumière totale permettra d'apprécier la part qui revient au ciel nocturne.

D'après H. Elsässer ([2]), la polarisation vers 60° est importante; en septembre 1960 nous avons mesuré la polarisation $(B - b)/(B + b)$ sans aucun filtre, après les corrections indiquées plus haut, nous obtenons à 60° du Soleil une polarisation de 10 %, or il faudrait éliminer non seulement le fond continu mais aussi le spectre de raies et de bandes et notam-

ment l'importante raie verte; nous pensons qu'avec des filtres interférentiels il faut s'attendre à trouver de fortes polarisations, donc une contribution du fond continu nocturne non prépondérante; s'il en était ainsi, on serait en présence d'une lumière zodiacale fortement rougie et très polarisée, nous en déduisons qu'une composante atmosphérique pourrait rendre compte de ces faits, les rayons solaires étant fortement absorbés dans les basses couches de l'atmosphère avant d'être diffusés dans des couches beaucoup plus élevées. Ce serait conforme aux observations de A. Dauvillier (3), qui a mis en évidence une composante crépusculaire dans ses isophotes de la lumière zodiacale.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) D. BARBIER, *Ann. Astrophys.*, 15, 1952, p. 247.

(2) H. ELSÄSSER, *Mitteilungen des Astronomischen Instituts der Universität Tübingen*, n° 35.

(3) A. DAUVILLIER, *Le Magnétisme des corps célestes*, I, Hermann, Paris, 1954, p. 142.

SATELLITES ARTIFICIELS. — *Sur les méthodes de l'observation photographique des satellites artificiels à l'Observatoire de Meudon.* Note de MM. **Paul Muller** et **François Barlier**, présentée par M. André Danjon.

Les meilleures positions des satellites artificiels s'obtiennent par la photographie; les chambres à grand champ dont l'emploi s'impose alors permettent d'atteindre sur un tel objet mobile à peu près la magnitude 5.

S'il est suffisamment brillant, le satellite marque son passage par une trace sur la plaque; la chambre est, soit laissée fixe, soit entraînée selon le mouvement diurne. La difficulté est de noter le temps le long de cette trace; en raison même de la rapidité du mouvement apparent, il est souhaitable d'atteindre dans cette détermination le centième, si possible même le millième de seconde. Le seul procédé actuellement employé de façon courante est une suite d'obturations brèves de l'objectif, couplées avec l'inscription du temps sur un chronographe. La trace est jalonnée d'une suite correspondante d'interruptions dont un même accident (début ou fin) peut en principe être rapporté au temps inscrit.

La réduction des positions mesurées pose elle aussi un problème nouveau; il ne s'agit plus en effet de rattacher à quelques étoiles proches un objet unique, mais d'obtenir les coordonnées célestes d'une série de points échelonnés dans un champ total de l'ordre de 20°.

Sur ces deux points, les solutions généralement adoptées ne nous ayant pas paru définitives, nous avons mis au point des techniques originales.

1. *Notation des temps.* — La chambre est montée sur une petite table équatoriale qui reçoit, tout entière, de courts décalages en déclinaison couplés avec l'inscription du temps. La trace se trouve ainsi marquée d'accidents identiques aux tops sur la bande d'un chronographe à plumes (*fig.* 1). Chaque coude de décrochement correspond à un temps inscrit. Pour assurer une concordance aussi serrée que possible entre les positions et les temps, on a employé le dispositif très simple suivant.

A la tête de la vis tangente qui commande le rappel en déclinaison, on a fixé un tambour creusé légèrement en un point de sa périphérie; dans sa position de repos, où il est arrêté par un bras qui bute sur une partie fixe de la table, la roulette d'un contact « Sermec » est engagée dans ce creux. On réalise donc une sorte de came à l'envers; dès qu'on quitte cette position, la roulette se trouve repoussée, le contact se ferme, et il est rouvert quand on y revient. L'expérience a montré qu'un aller-retour rapide, réalisé à la main, donne les crans très nets de la figure.

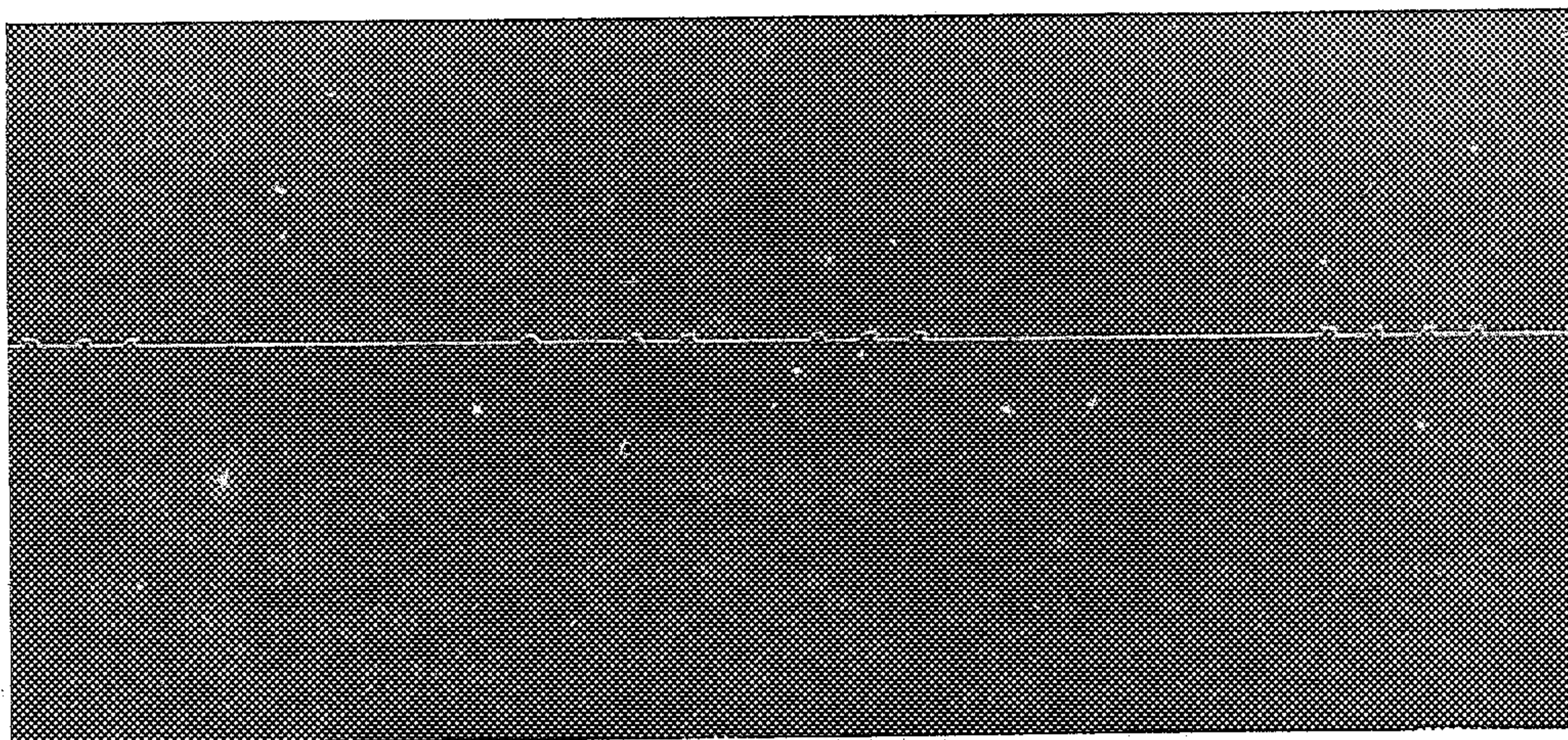
Un avantage du système est de permettre la prise de clichés avec plusieurs chambres simultanément, la notation des temps étant commune;

il est envisagé d'en profiter pour user d'une chambre à plus long foyer dans le cas très favorable du satellite *Echo* (brillant et lent).

2. *Réduction des clichés.* — Nous avons renoncé à imprimer un réseau sur la plaque et à rattacher chaque coude mesuré aux étoiles voisines. L'existence de l'ordinateur I.B.M. 650 à l'Observatoire de Meudon nous a conduits à attaquer le problème dans son ensemble.

Les coordonnées X et Y d'un certain nombre d'étoiles connues sont mesurées.

Dans un système de coordonnées x et y dont l'origine est voisine du centre de la plaque, on calcule les coordonnées rectangulaires des images



Fragment d'une trace photographique du satellite *Echo I* avec les crans de repérage du temps. Les intervalles de temps entre tops consécutifs (dans les séries de 2, 3 ou 4) sont de l'ordre de la seconde de temps, l'arc parcouru dans cet intervalle est voisin de 12′. Cliché du 6 novembre 1960 à 3 h 14 m.

des étoiles sur la plaque en partant de leurs coordonnées équatoriales.

On écrit alors des relations

$$x = A_0 + A_1 X + A_2 Y + A_3 XY + \ldots,$$
$$y = B_0 + B_1 X + B_2 Y + B_3 XY + \ldots,$$

jusqu'au degré 3 inclus.

On obtient ainsi deux systèmes linéaires à 10 inconnues, comprenant chacune autant d'équations qu'on a mesuré d'étoiles, et que l'on résoud par la méthode des moindres carrés.

On peut calculer alors les valeurs x et y, puis les coordonnées équatoriales (α, δ) en tout point de coordonnées mesurées X et Y.

Un essai complet a été fait sur un cliché où l'on a considéré arbitrairement trois étoiles comme inconnues; leurs positions ont été retrouvées avec les écarts moyens suivants :

$$\Delta\alpha \cos\delta = 2''4, \qquad \Delta\delta = 1''8, \qquad n = 3.$$

Par ailleurs, les écarts moyens arithmétiques pour l'ensemble des étoiles, entre les coordonnées déduites des mesures et leurs α, δ réels, ont été les suivants :

$$\Delta\alpha \cos\delta = 1''8, \qquad \Delta\delta = 2''4, \qquad n = 35.$$

Il s'agit là d'écarts très satisfaisants dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire celui d'un objet rapide et d'une réduction dans un champ de 15 à 25°.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

RELATIVITÉ. — *Sur l'énergie des champs gravitationnels non stationnaires.* Note (*) de MM. **Achille Papapetrou** et **Hans-Georg Schoepf**, présentée par M. Louis de Broglie.

La loi de conservation d'énergie et impulsion a, en Relativité générale, la forme différentielle

$$\mathfrak{T}^{\nu}_{\mu;\nu} = 0. \tag{1}$$

Cette forme est mathématiquement satisfaisante, mais, du point de vue physique, on ne devra pas oublier que c'est la forme intégrale de cette loi qui est primordiale. Or la forme locale (1) ne peut conduire à une forme intégrale à cause de la dérivation covariante qu'elle contient. On devra d'abord l'exprimer par une divergence ordinaire :

$$(\mathfrak{T}^{\nu}_{\mu} + t^{\nu}_{\mu})_{,\nu} = 0. \tag{2}$$

Il y a des différences profondes entre (1) et (2). Non seulement la relation (2) n'est pas tensorielle, mais encore sa forme explicite dépend de la fonction lagrangienne utilisée. Il s'ensuit que, les équations de champ étant déductibles d'une multitude de fonctions lagrangiennes, il y aura aussi une multitude de formes (2). On arrive par conséquent à la question suivante : y-a-t-il une forme spéciale de (2) qui soit physiquement correcte? Dans l'affirmative, qu'elle est cette forme privilégiée?

Deux fonctions lagrangiennes sont particulièrement intéressantes en Relativité générale. La première est celle qui contient seulement les dérivées premières des $g_{\mu\nu}$:

$$\mathfrak{L} = \mathfrak{g}^{\mu\nu}(\Gamma^{\alpha}_{\mu\nu}\Gamma^{\beta}_{\alpha\beta} - \Gamma^{\alpha}_{\mu\beta}\Gamma^{\beta}_{\alpha\nu}). \tag{3}$$

Ce lagrangien conduit à la forme de la loi (2) qui a été considérée systématiquement par Einstein : elle est caractérisée par le fait que les t^{ν}_{μ} correspondants dépendent seulement des dérivées premières des $g_{\mu\nu}$. L'autre est le lagrangien invariant,

$$\mathfrak{L}' = \mathfrak{g}^{\mu\nu} R_{\mu\nu}. \tag{4}$$

La forme de la loi de conservation de l'énergie correspondant à (4) a été discutée récemment en détail par Møller [1]. Il est à noter que dans l'un et l'autre cas on a de plus des relations de la forme

$$\frac{16\pi\varkappa}{c^4}(\mathfrak{T}^{\nu}_{\mu} + t^{\nu}_{\mu}) = \mathfrak{U}_{\mu}{}^{\nu\lambda}{}_{,\lambda}, \tag{5}$$

avec des « superpotentiels » $\mathfrak{U}^{\nu\lambda}_{\mu}$ qui sont antisymétriques par rapport aux indices ν et λ.

L'énergie totale nous est suffisamment connue dans le cas des champs gravitationnels statiques ou stationnaires. Mais lá discussion de tels champs

ne peut rien nous apprendre sur la forme physiquement correcte de la loi (2). On le voit immédiatement dans le cas du champs de Schwarzschild : la définition de la densité $\mathfrak{T}_\mu^\nu + \mathfrak{t}_\mu^\nu$ contient un facteur numérique arbitraire. On choisit ce facteur de telle manière que les deux définitions correspondant aux lagrangiens (3) et (4) donnent l'énergie totale correcte. Pour le calcul de l'énergie on a besoin des composantes $\mathfrak{U}_4^{4i}$, $i = 1, 2, 3$. Quand les $g_{\mu\nu}$ satisfont à la condition isotherme, on trouve alors à partir de (3) et (4) les expressions simples suivantes :

(6) $$\mathfrak{U}_4^{4i} = g^{i\alpha} g_{4\beta} \mathfrak{g}^{4\beta}{}_{,\alpha} - g^{4\alpha} g_{4\beta} \mathfrak{g}^{i\beta}{}_{,\alpha},$$

(7) $$\mathfrak{U}_4'^{4i} = 2\,\mathfrak{U}_4^{4i} - 2 g^{i\alpha}(\sqrt{-g})_{,\alpha}.$$

L'existence des superpotentiels nous donne la possibilité de calculer les valeurs de l'énergie et impulsion totales par intégration sur la surface d'une sphère de rayon $r \to \infty$. Or dans cette région le champ sera faible et, si nous considérons des champs stationnaires, les quantités du premier ordre ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$ seront — quand la condition isotherme est satisfaite — solutions de l'équation de Laplace. La discussion détaillée montre que les ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$ du champ stationnaire général contiennent en dehors des ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$ du champ de Schwarzschild des termes ayant la forme de multipoles d'ordre $n \geq 2$. Or ces termes s'annulent pour $r \to \infty$ plus vite que les termes de Schwarzschild et par conséquent ne contribuent pas à l'énergie totale. Il en est de même pour les quantités d'ordre supérieur. D'où il s'ensuit que l'énergie totale calculée d'après (6) sera identique à celle calculée d'après (7) non seulement pour le champ de Schwarzschild, mais aussi pour tous les champs stationnaires : les définitions (6) et (7) ne pourront conduire à des valeurs d'énergie totale différentes, que dans le cas de champs non stationnaires.

Nous avons considéré un tel champ partout régulier, faible dans tout l'espace et représentant en première approximation un paquet d'ondes gravitationnelles analogue à celui discuté par Synge [2] pour le champ électromagnétique. Nos quantités ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$, satisfaisant à la condition isotherme, dépendent d'une fonction d'ondes W selon les formules [3]

(8) $${}_1\mathfrak{g}^{33} = W_{,44}, \quad {}_1\mathfrak{g}^{44} = -W_{,33}, \quad {}_1\mathfrak{g}^{34} = -W_{,34}; \quad \text{les autres } {}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu} = 0.$$

Pour la fonction d'ondes W nous avons choisi la forme

(9) $$W = a\int_0^\infty \omega^3 e^{-\beta\omega} \cos\omega t \frac{\sin R}{R}\, d\omega \quad \left(R = \frac{\omega}{c}\nu,\ \alpha,\ \beta = \text{Cte},\ \beta > 0\right).$$

L'énergie totale de ce champ apparaît formellement comme petite et du premier ordre. Quand on utilise pour $\mathfrak{t}_\mu^\nu$ la définition d'Einstein, l'énergie totale peut être calculée à partir des seules quantités ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$: Le champ étant partout régulier, c'est-à-dire satisfaisant partout à $\mathfrak{T}_\mu^\nu = 0$, on a

(10) $$E = \int \mathfrak{t}_4^4\, d^3x,$$

et les $\mathfrak{t}_\mu^\nu$ d'Einstein sont des sommes de termes quadratiques en $\mathfrak{g}^{\alpha\beta}{}_{,\rho}$. Le calcul de E d'après cette formule est élémentaire et le résultat final est la valeur positive

$$E = \frac{3\pi}{64\varkappa} c^5 \alpha^2 \beta^{-7}. \tag{10 a}$$

Dans la définition (7) de Møller le terme $2\mathfrak{U}_\nu^{\mu}$ fournit évidemment une contribution à l'énergie totale égale au double de l'énergie (10 *a*). Mais le dernier terme de (7) entraîne l'impossibilité de calculer ici l'énergie totale à l'aide des seules quantités ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$. En effet, le dernier terme de (7) contient la quantité $\Delta_2\mathfrak{g} \equiv \eta_{\mu\nu}\,{}_2\mathfrak{g}^{\mu\nu}$. Pour déterminer ${}_2\mathfrak{g}$ nous avons l'équation de champ (4)

$$\Box\, {}_2\mathfrak{g} = \left\{ \eta^{\alpha\beta}\eta_{\mu\nu}\eta_{\rho\sigma}\left(\frac{1}{4}\,{}_1\mathfrak{g}^{\mu\rho}\,{}_1\mathfrak{g}^{\nu\sigma} + \frac{1}{8}\,{}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}\,{}_1\mathfrak{g}^{\rho\sigma}\right) + \eta_{\rho\sigma}\left({}_1\mathfrak{g}^{\rho\alpha}\,{}_1\mathfrak{g}^{\sigma\beta} - {}_1\mathfrak{g}^{\rho\sigma}\,{}_1\mathfrak{g}^{\alpha\beta}\right) \right\}_{,\alpha\beta}. \tag{11}$$

Cette équation contenant la quantité $\Box\,{}_2\mathfrak{g}$, on ne pourra pas exprimer $\Delta_2\mathfrak{g}$ à l'aide de ${}_1\mathfrak{g}^{\alpha\beta}{}_{,\rho}$. Il sera donc nécessaire, pour calculer l'énergie totale d'après (7), de déterminer d'abord la quantité ${}_2\mathfrak{g}$.

La solution ${}_2\mathfrak{g}$ de (11) satisfaisant aux conditions du problème considéré peut être déterminée sans difficultés essentielles. Le résultat est que ${}_2\mathfrak{g}$ est la somme de termes qui s'annulent pour $r \to \infty$ comme $r^{-\alpha}$ avec $\alpha \geqq 3$. Il s'ensuit que le dernier terme de (7) ne contribue pas à l'énergie totale E′ du champ que nous avons considéré ici (5) et l'on aura finalement.

$$E' = 2E. \tag{12}$$

Ce résultat n'aurait naturellement pas de sens si le champ défini par (8), (9) ne convergeait pas dans les approximations d'ordres $n \geqq 2$. L'approximation d'ordre $n = 2$ a été discutée en détail par l'un des auteurs de la présente Note (Schœpf) et le résultat qui sera publié prochainement est positif : Les ${}_2\mathfrak{g}^{\mu\nu}$ sont partout réguliers et leur comportement asymptotique pour $r \to \infty$ est raisonnable.

On remarquera enfin que le champ non stationnaire considéré ici n'a qu'un intérêt théorique. Mais il nous semble que le résultat auquel nous sommes arrivés est utile car il montre clairement que l'adoption d'une forme physiquement correcte de la loi de conservation d'énergie et impulsion devra être basée sur la discussion des champs non stationnaires.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) C. Møller, *Ann. Physics*, 4, 1958, p. 347.

(2) J. L. Synge, *Relativity. The special theory*, Amsterdam, 1956, p. 366.

(3) Le ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$ général dépend des deux fonctions d'ondes arbitraires. *Voir* A. Papapetrou, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 49.

(4) A. Papapetrou, *Ann. Physik*, 20, 1957, p. 399.

(5) Dans le cas du champ de Schwarzschild le dernier terme de (7) contribue à l'énergie totale, de sorte qu'on a finalement E′ = E.

RELATIVITÉ GÉNÉRALE. — *Sur la représentation des contributions matérielle et électromagnétique dans une théorie purement géométrique.* Note de Mme **Marie-Antoinette Tonnelat**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. La théorie d'Einstein-Schrödinger est basée sur un principe variationnel portant sur le seul tenseur de Ricci, $R_{\mu\nu} \equiv R^{\rho}{}_{\mu\nu\rho}$. Dans cette version, on suppose habituellement que le courant est représenté par le tenseur

$$\varphi_{\mu\nu\rho} = \partial_\mu g_{\underset{\vee}{\nu\rho}} + \partial_\rho g_{\underset{\vee}{\mu\nu}} + \partial_\nu g_{\underset{\vee}{\rho\mu}} \qquad \left(\partial_\rho \sqrt{-g}\cdot g^{\underset{\vee}{\mu\rho}} = 0\right)$$

qui satisfait en première approximation les conditions

$$(1) \qquad \Box\, \varphi_{\mu\nu\rho} \approx 0 \qquad (\Box = \partial^\rho \partial_\rho).$$

a. En utilisant la méthode des singularités, on peut déduire des équations du mouvement d'une particule chargée pour une solution $g_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = 1/2\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}\partial^\rho\varphi^\sigma$ satisfaisant $\Box\,\Box\,\varphi^\rho = 0$ d'après (1) [1]. Dans le cas particulier d'une solution harmonique ($\Box\,\varphi^\rho = 0$) on ne peut aboutir au mouvement des charges [2]. Cette méthode présente toutefois deux inconvénients : Elle introduit aussi des actions non coulombiennes et, d'autre part, la notion même de singularité contrevient au principe initial de la théorie.

b. La « méthode du tenseur d'énergie » ne peut avoir un sens que dans une retranscription riemannienne des équations du champ. Si $\overset{(a)}{G}_{\mu\nu}$ est le tenseur de Ricci formé avec les symboles de Christoffel $\{\ \}_{(a)}$ relatifs à une métrique $a_{\mu\nu}$ arbitraire et si $\overset{(a)}{R}_{\mu\nu}$ désigne la partie complémentaire du tenseur de Ricci général $R_{\mu\nu}$, les équations du groupe symétrique s'écrivent

$$(2) \qquad R_{\underline{\mu\nu}} \equiv \overset{(a)}{G}_{\mu\nu} + \overset{(a)}{R'}_{\underline{\mu\nu}} = 0 \qquad \left(\overset{(a)}{S}_\mu{}^\rho \equiv a^{\rho\nu}\overset{(a)}{G}_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\delta^\rho_\mu a^{\alpha\beta}\overset{(a)}{G}_{\alpha\beta}\right).$$

Dans une retranscription riemannienne de la théorie, le tenseur

$$(3) \qquad -\chi\,\overset{(a)}{T}_\mu{}^\rho \equiv a^{\rho\nu}\overset{(a)}{R'}_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\delta^\rho_\mu a^{\alpha\beta}\overset{(a)}{R'}_{\underline{\alpha\beta}}$$

apparaît comme un terme phénoménologique d'impulsion énergie. Les équations dynamiques pour cette métrique $a_{\mu\nu}$ sont alors

$$(3) \qquad \overset{(a)}{\nabla}_\rho \overset{(a)}{T}_\mu{}^\rho = 0 \qquad \left(\overset{(a)}{\nabla}_\rho \overset{(a)}{S}_\mu{}^\rho \equiv 0\right).$$

Malheureusement, en raison des identités générales de la théorie on constate facilement que ces équations riemanniennes du mouvement (2) se réduisent à une identité sous la seule condition que les conditions relatives au groupe antisymétrique $\left(R_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = 0\right)$ soient satisfaites. Autrement dit les conditions (3) sont *identiquement vérifiées* sans qu'il soit nécessaire de faire appel aux équations $R_{\mu\nu} = 0$ du champ de gravitation.

2. Pour élargir les possibilités de la théorie nous avons proposé de construire une densité invariante à l'aide d'une combinaison linéaire des éléments de structure fondamentaux $R_{\mu\nu} \equiv R^{\rho}_{\mu\nu\rho}$, $\tilde{R}_{\mu\nu}$, $P_{\mu\nu} \equiv R^{\rho}_{\rho\mu\nu}$, $\tilde{P}_{\mu\nu}$, $\Gamma_\mu \Gamma_\nu$ [3]. Après discussion des possibilités générales ainsi introduites, on constate qu'une particularisation intéressante consiste à partir de la densité $\mathfrak{g}^{\mu\nu} K_{\mu\nu} + \mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_2$ avec

$$K_{\mu\nu} = W_{\mu\nu}(L) + q(\partial_\mu \Gamma_\nu - \partial_\nu \Gamma_\mu) + p\Gamma_\mu \Gamma_\nu,$$
$$\mathfrak{A}_1 = \mathfrak{A}^\mu L_\mu, \qquad \mathfrak{A}_2 = \sigma \mathfrak{g}^{\mu\nu}(\Gamma_\mu \Gamma_\nu - 2\varkappa^2 \sqrt{-g}) \qquad \left(L_\rho = L^\sigma_{\underset{\vee}{\rho\sigma}}\right),$$

$W_{\mu\nu}$ est le tenseur de Ricci formé avec une connexion $L^\rho_{\mu\nu}$ à vecteur de torsion nul $\left(L_\rho \equiv L^\sigma_{\underset{\vee}{\rho\sigma}} = 0\right)$, Γ_μ un quadrivecteur normé ($L^\rho_{\mu\nu}$ et Γ_ρ peuvent se déduire d'une connexion initiale $\Gamma^\rho_{\mu\nu}$ dont le vecteur de torsion $\Gamma_\rho = \Gamma^\sigma_{\underset{\vee}{\rho\sigma}}$ (est arbitraire). Enfin $\mathfrak{A}_1$ et $\mathfrak{A}_2$ sont les multiplicateurs de Lagrange introduits pour tenir compte de ces conditions *a priori*. Cette extension se réduit à la théorie initiale d'Einstein pour $p = \sigma = 0$, $q = 2/3$ et les équations qu'on obtient par variations $\delta L^\rho_{\mu\nu}$, $\delta\Gamma_\rho$ et $\delta\mathfrak{g}^{\mu\nu}$ s'écrivent [4]

$$(\mathrm{I}a) \qquad \mathfrak{g}^{\underset{+}{\mu\nu}}{}_{;\rho} = -\frac{2}{3}\delta^\mu_\rho \partial_\sigma \mathfrak{g}^{\underset{\vee}{\nu\sigma}};$$

$$(\mathrm{I}b) \qquad \partial_\sigma \mathfrak{g}^{\underset{\vee}{\rho\sigma}} = k\,\mathfrak{g}^{\underset{-}{\sigma\rho}} \Gamma_\sigma \left(k = \frac{p+\sigma}{q}\right), \quad \mathfrak{g}^{\mu\nu}\Gamma_\mu\Gamma_\nu = 2\varkappa^2\sqrt{-g};$$

$$(\mathrm{II}a) \qquad \omega_{\underset{-}{\mu\nu}} \equiv K_{\underset{-}{\mu\nu}} - \sigma\left(\Gamma_\mu\Gamma_\nu - \varkappa^2 g_{\underset{-}{\mu\nu}}\right) = 0;$$

$$(\mathrm{II}b) \qquad \omega_{\underset{\vee}{\mu\nu}} \equiv K_{\underset{\vee}{\mu\nu}} - \sigma\varkappa^2 g_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = 0.$$

On peut, bien entendu, appliquer à cette version élargie une méthode des singularités. Nous considérerons seulement ici la retranscription riemannienne acheminant à la définition géométrique d'un tenseur d'impulsion-énergie. En introduisant comme précédemment une décomposition riemannienne de $W_{\mu\nu}$, on met en évidence un nouveau tenseur $\overset{(a)}{T}{}_\mu^\rho$ dont la divergence $\overset{(a)}{\nabla}_\rho \overset{(a)}{T}{}_\mu^\rho \equiv 0$ est identiquement nulle compte tenu des identités de la théorie (identités étendues au cas de cette version élargie) et des seules équations (IIb). Les équations du champ de gravitation (IIa) n'interviennent pas. Cette conclusion valable dans ce cas semi-particulier est vraie pour une métrique $a_{\mu\nu}$ quelconque et pour une fonction d'action linéaire générale [5].

3. Supposons maintenant qu'en utilisant les seules variations $\delta\Gamma^\rho_{\mu\nu}$ et $\delta\Gamma_\rho$, nous définissions la connexion $L^\rho_{\mu\nu}$ par les équations (Ia) (équations dont nous avons calculé la solution unique sous des conditions que nous supposerons réalisées ici) et le quadrivecteur Γ_σ par les conditions (Ib). Les conditions $\overset{(a)}{\nabla}_\rho \overset{(a)}{T}{}_\mu^\rho = 0$, compte tenu des identités générales de la théorie, s'écrivent alors

$$(4) \qquad k u^\alpha \partial_\alpha u_\rho = \varkappa_1 g^{\alpha\beta} \square \varphi_{\alpha\beta\rho} + k\varkappa_2 u^\alpha \square \varphi_{\rho\alpha},$$

en supposant, d'après les équations de liaison (Ib), une proportionnalité entre le vecteur de torsion Γ_μ et le courant de convection ρu_μ ($u^\mu u_\mu = 1$; ρ,

densité de charge donnée en chaque point). $\varkappa_1$ et $\varkappa_2$ sont deux scalaires que nous n'expliciterons pas. Enfin nous avons omis dans (4) des termes en $\partial_\rho \sigma \varkappa^2$ qui ne sont pas essentiels pour l'interprétation de la théorie. Toutefois, ces résultats supposent essentiellement $\omega_{\underset{\vee}{\mu\nu}} \neq 0$ (¹) c'est-à-dire un abandon de la méthode variationnelle habituellement admise. Si $\omega_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = 0$, les équations dynamiques (4) se réduisent, compte tenu de ces condtions [mais non des équations du champ de gravitation (Ia)], à une identité.

En posant

$$g_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = \partial_\mu \varphi_\nu - \partial_\nu \varphi_\mu + \partial^\rho \chi_{\mu\nu\rho} \qquad (\chi_{\mu\nu\rho} \text{ antisymétrique en } \mu, \nu, \rho),$$

les équations (Ib) entraînent à l'approximation quasi minkowskienne

$$\square\, \varphi_\rho - \partial_\rho \mathring{I} = k\Gamma_\rho, \qquad \text{avec} \quad \partial_\rho \varphi^\rho \equiv \mathring{I},$$
$$\square\, \chi_{\mu\nu\rho} - \partial_\lambda \chi_{\mu\nu\rho\lambda} = \varphi_{\mu\nu\rho}, \qquad \text{avec} \quad \partial_{[\rho} \chi_{\mu]\nu\lambda} + \partial_{[\lambda} \chi_{\nu]\mu\rho} = \chi_{\mu\nu\rho\lambda}.$$

La donnée de Γ_ρ, de $\Gamma^*_\rho = \varepsilon_{\rho\mu\nu\sigma}\, a^{\mu\alpha} a^{\nu\beta} a^{\sigma\gamma}\, \Gamma_{\underset{\vee}{\alpha\beta}.\gamma} = (\sqrt{-a}/6)\, \varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}\, a^{\mu\alpha} a^{\nu\beta} a^{\sigma\gamma} \varphi_{\alpha\beta\gamma}$ doit évidemment être adjointe aux conditions (Ia) retranscrites en formalisme riemannien pour résoudre le problème du mouvement.

La théorie discutée par Treder (¹) se déduit évidemment de celle-ci en posant $k = \varphi_\rho = \mathring{I} = 0$, $\chi_{\mu\nu\rho} = \varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma} A^\sigma$. Les termes « matériels » (termes en k) disparaissent alors dans (4). Aussi, même en supprimant la restriction $\omega_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = 0$. Treder ne peut obtenir explicitement des termes d'accélération (termes en $u^\alpha\, \partial_\alpha u_\rho$) et il est indispensable de faire appel à la méthode des singularités.

En résumé, un élargissement de la théorie permet d'obtenir sans aucune contribution phénoménologique un champ matériel et un champ du type électromagnétique issus d'une représentation géométrique plus complexes mais susceptibles de s'interpréter comme impulsion-énergie dans une retranscription riemannienne. Celle-ci permet d'écrire les équations dynamiques significatives (4). Ces conclusions exigent $\omega_{\underset{\vee}{\mu\nu}} \neq 0$ (⁶). En examinant le problème de Cauchy il faut admettre alors outre les données de Cauchy habituelles 4 données supplémentaires.

(¹) J. Treder, *Ann. Phys.*, 19, 1957, p. 369; E. Clauser, *Nuovo cimento*, 7, nº 6, 1958, p. 764.

(²) L. Infeld, *Canad. J. Math.*, 5, 1953, p. 17; J. Callaway, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 1567.

(³) M.-A. Tonnelat, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 177.

(⁴) J. Lévy, *Thèse 3e cycle*, 1957; L. Bouche, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2302.

(⁵) M.-A. Tonnelat, *Contrib. Colloque gravitation*, 1959.

(⁶) Ceci ne revient pas à poser $\omega_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = \chi T_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$, $T_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ étant un terme phénoménologique donné. On pourrait écrire $\chi T_{\underset{\vee}{\mu\nu}} \equiv \omega_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$, $\omega_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ définissant identiquement sans contribution extérieure, l'apport qui apparaît comme phénoménologique dans une retranscription riemannienne.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Un modèle des leptons. Interaction électromagnétique et interaction faible.* Note (*) de M. **Kuo-Hsien Tzou**, présentée par M. Louis de Broglie.

On introduit les interactions électromagnétique et faible dans le modèle des leptons proposé dans la Note précédente. Le courant leptonique de l'interaction faible ressemble exactement au courant électrique de l'électron-muon. La théorie à quatre composantes du neutrino est nécessaire pour la symétrie M et les neutrinos associés à e et à μ sont deux particules d'hélicité opposée.

Dans le modèle unifié des leptons proposé dans la Note précédente I [1], nous introduisons maintenant l'interaction électromagnétique. Comme e et μ semblent être tous deux de pures particules de Dirac, nous ne considérerons que l'interaction minimale avec champ électromagnétique. D'après $\mathcal{L}_\psi$ de (I.9) [équation (9) de la Note I], le lagrangien de cette interaction sera

$$\mathcal{L}_{em} = e j_\lambda A_\lambda, \tag{1}$$

$$\begin{cases} j_\lambda = j_\lambda(m) + j_\lambda(-m), \\ j_\lambda(m) = i\overline{\psi}(m)\gamma_\lambda\psi(m), \qquad \partial_\lambda j_\lambda(m) = 0. \end{cases} \tag{2}$$

A l'aide de (I.5) et (I.6), on montre que

$$\begin{cases} j_\lambda = j_{e\lambda} + j_{\mu\lambda}, \qquad \partial_\lambda j_{e\lambda} = 0, \qquad \partial_\lambda j_{\mu\lambda} = 0, \\ j_{e\lambda} = i\overline{\psi}_e(m)\gamma_\lambda\psi_e(m), \qquad j_{\mu\lambda} = i\overline{\psi}_\mu(m)\gamma_\lambda\psi_\mu(m). \end{cases} \tag{3}$$

Le courant électrique du champ ψ est donc la somme des courants électriques de ses deux « composantes » e et μ.

Quant à l'interaction faible, l'hypothèse du couplage d'un courant faible V — A avec lui-même semble maintenant être bien en accord avec les expériences. Nous adoptons aussi cette hypothèse en posant

$$\mathcal{L}_w = G J J^\dagger, \tag{4}$$

où J est en général composé de parties leptoniques et aussi de parties baryoniques et mésoniques conservant ou non l'étrangeté. Ne précisant d'abord pas la variance de J, nous mettons, dans le présent modèle, comme le courant électrique, la partie leptonique par

$$\begin{cases} J^{(l)} = J^{(l)}(m) + J^{(l)}(-m), \\ J^{(l)}(m) = \overline{\psi}(m)\Omega\varphi, \end{cases} \tag{5}$$

pour l'électron-muon ψ et le neutrino φ. Ω est un opérateur matriciel à déterminer.

La symétrisation M de $J^{(l)}$ dans (5) est un procédé général que nécessite le présent modèle de symétrie M. En effet, $\mathcal{L}_\psi$, $\mathcal{L}_\varphi$ (*voir* I) et j_λ sont tous « M-symétriques »,

$$\{M\}\mathcal{L}_\psi = \mathcal{L}_\psi, \qquad \{M\}\mathcal{L}_\varphi = \mathcal{L}_\varphi, \qquad \{M\}j_\lambda = j_\lambda, \tag{6}$$

c'est-à-dire que ces grandeurs sont toutes invariantes non seulement par la simple substitution $m_1 \rightarrow -m_1$, $m_2 \rightarrow -m_2$ (symétrisation M), mais aussi par la transformation d'inversion de la masse définie par

$$(7) \qquad m_1 \rightarrow -m_1, \qquad m_2 \rightarrow -m_2, \qquad \psi(m) \rightarrow \gamma_5 \psi(-m), \qquad \varphi \rightarrow \gamma_5 \varphi.$$

Comme j_λ, nous supposons que $J^{(l)}$ est M-symétrique aussi,

$$(8) \qquad \{M\} J^{(l)} = J^{(l)}.$$

Cela impose la condition $\gamma_5 \Omega \gamma_5 = -\Omega$, d'où $\Omega = \gamma_\lambda(1 + \alpha\gamma_5)$, α étant une constante. Dans ce cas, on démontre que

$$(9) \qquad \begin{aligned} J_\lambda^{(l)} &= \overline{\psi}(m)\gamma_\lambda(1+\alpha\gamma_5)\varphi + \overline{\psi}(-m)\gamma_\lambda(1+\alpha\gamma_5)\varphi \\ &= \overline{\psi}(m)\gamma_\lambda(1+\alpha\gamma_5)\varphi + (M)\overline{\psi}(m)\gamma_\lambda(1+\alpha\gamma_5)(M)\varphi \\ &= (1+\alpha)\overline{\psi}_e(m)\gamma_\lambda\psi_\nu + (1-\alpha)\overline{\psi}_\mu(m)\gamma_\lambda\psi_\omega \\ &= \frac{1+\alpha}{\sqrt{2}}\overline{\psi}_e(m)\gamma_\lambda(1+\gamma_5)\varphi + \frac{1-\alpha}{\sqrt{2}}\overline{\psi}_\mu(m)\gamma_\lambda(1-\gamma_5)\varphi. \end{aligned}$$

Les expériences semblent être en bon accord avec l'hypothèse d'une constante de couplage universelle pour tous les courants faibles, universelle jusqu'aux phases relatives même ([2]). On doit donc prendre $\alpha = 0$ dans (9). Le courant leptonique s'exprime alors très simplement par

$$(10) \qquad J_\lambda^{(l)} = \overline{\psi}(m)\gamma_\lambda\varphi + \overline{\psi}(-m)\gamma_\lambda\varphi$$

$$(11) \qquad = \frac{1}{\sqrt{2}}\overline{\psi}_e(m)\gamma_\lambda(1+\gamma_5)\varphi + \frac{1}{\sqrt{2}}\overline{\psi}_\mu(m)\gamma_\lambda(1-\gamma_5)\varphi.$$

En conclusion, l'interaction faible des leptons basée sur l'hypothèse du self-couplage des courants faibles avec une constante de couplage universelle et sur la symétrie M comporte les caractéristiques essentielles suivantes.

1° Les courants leptoniques dans (11) sont du type V $\pm$ A. e est associé à ν, neutrino d'hélicité négative, et μ associé à ω, neutrino d'hélicité positive. ν et ω sont les deux composantes d'hélicité opposée du neutrino φ. Bien que les courants $(\overline{e}\nu)$ et $(\overline{\mu}\omega)$ sont tous du type V-A, l'interaction faible (4) n'est pas universelle du point de vue de l'hélicité. Rosen ([3]) a récemment étudié certaines conséquences du modèle où ν et ω ont différentes hélicités. Il a montré surtout que, dans ce modèle avec (11) pour $J^{(l)}$, le spectre de l'électron de la désintégration du muon n'est pas en désaccord avec les expériences.

2° Malgré le fait que les neutrinos ν et ω sont des particules d'hélicité différente et, par conséquent, l'interaction faible n'est pas une interaction universelle en ce sens, une théorie de l'interaction faible peut toujours se faire en supposant l'existence d'un boson intermédiaire B_λ, car le courant leptonique fondamental est $\overline{\psi}(m)\gamma_\lambda\varphi + \overline{\psi}(-m)\gamma_\lambda\varphi$. Dans ce cas, le lagrangien d'interaction faible s'écrit

$$(12) \qquad \mathcal{L}_{\mathrm{int}} = f J_\lambda B_\lambda + \mathrm{c.h.}$$

Les équations des champs ψ et φ sont alors

$$(13)\quad \begin{cases} \gamma_\lambda \partial_\lambda \psi(m) + m_1 \psi(m) = m_2 \gamma_5 \psi(-m) + ie\gamma_\lambda \psi(m) A_\lambda + f\gamma_\lambda \varphi B_\lambda, \\ \gamma_\lambda \partial_\lambda \varphi = \frac{f}{2} \gamma_\lambda [\psi(m) + \psi(-m)] B_\lambda. \end{cases}$$

3° Cabibbo et Gatto ([4]) ont montré qu'un seul neutrino ne permet pas d'établir la « symétrie L » et que la théorie à deux neutrinos y est nécessaire. Dans le présent modèle des leptons, l'hypothèse d'un seul neutrino (à quatre composantes) est suffisante pour la symétrie M, ceci parce que e et μ eux-mêmes ne sont que deux états d'un seul champ ψ. La théorie à deux composantes du neutrino ne permet pas d'établir la symétrie M dans le présent modèle des leptons.

4° Malgré la différence d'hélicité, ν et ω sont tous deux des « leptons ». Si l'on suppose la conservation des leptons, e^- et μ^- doivent être, eux aussi, tous deux des leptons et e^+ et μ^+ antileptons. Comme ν et ω , e^- et μ^- participent à l'interaction faible aussi par des composantes d'hélicité opposée.

5° Selon (10), le courant leptonique faible ressemble parfaitement au courant électrique de l'électron-muon. Tous deux sont du seul type V. Mais les courants des composantes de ψ et φ, $e\mu\nu\omega$, sont bien du type V-A. Ce type d'interaction résulte simplement et uniquement du principe de la symétrie M dans le présent modèle.

6° Dans (10), $J_\lambda^{(l)}(m) = \bar{\psi}(m)\gamma_\lambda\varphi$ est un vecteur (vis-à-vis de P), tandis que $J_\lambda^{(l)}(-m)$ est pseudo-vecteur. Dans notre modèle des leptons, la non-conservation de la parité est ainsi introduite d'une manière simple par le principe de la symétrie M; elle en est une conséquence. Donc, dans l'hypothèse du self-couplage d'un courant faible, l'interaction faible M-symétrique des leptons ne peut pas conserver la parité, et l'asymétrie y est même au degré maximal. Les deux termes du courant électrique de l'électron-muon, $j_\lambda(m)$ et $j_\lambda(-m)$, au contraire, sont tous deux des vecteurs.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

([1]) K. H. TZOU, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2659.

([2]) *Voir* par exemple M. GELL-MANN, *Rev. Mod. Phys.*, 31, 1959, p. 834.

([3]) S. P. ROSEN, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 613.

([4]) N. CABIBBO et R. GATTO, *Phys. Rev. Lett.*, 5, 1960, p. 114.

(*Institut Henri-Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'équivalence entre information et entropie dans le rapport* $1/k \ln 2$. Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

On oppose les caractères très fictifs des mécanismes proposés pour la transition *information → néguentropie*, et très convaincants des analyses de la transition *néguentropie → information*.

1. La Relativité restreinte et la Théorie des quanta ont bien montré que la valeur très grande ou très petite d'une constante universelle exprimée en unités adaptées à la Physique de l'échelle humaine peut dissimuler l'existence de phénomènes importants.

Ainsi, représenté sur un diagramme d'espace-temps gradué en centimètres et en secondes, le cône isotrope de Minkowski apparaît très aplati; la région « ailleurs » semble écrasée entre les régions « passé » et « futur ». Dans la formule

$$\Delta x = \pm c \Delta t, \tag{1}$$

la Physique classique avait implicitement fait $c \to \infty$; la région *ailleurs* se trouvait ainsi évacuée du diagramme d'espace-temps.

Semblablement, dans la formule quantique

$$W = h\nu, \tag{2}$$

la constante h est très petite en unités « anthropomorphiques »; les classiques avaient implicitement fait $h \to 0$; et, suivant qu'alors ils maintenaient W ou ν constants, ils évacuaient l'aspect ondulatoire de la Mécanique ($\nu \to \infty$) ou l'aspect quantifié de l'Optique ($W \to 0$).

Il est peut-être permis de se demander si quelque chose d'analogue ne s'est pas produit du fait de la petitesse de la constante $k \ln 2$ convertissant en unités thermodynamiques d'entropie l'unité naturelle d'information, le « bit » :

$$\Delta S = k \ln 2 \, \Delta I, \qquad k \ln 2 \simeq 10^{-16} \text{ C. G. S.} \tag{3}$$

2. Ainsi, anthropomorphiquement parlant, acquérir de l'information ne coûte pas cher en néguentropie, tandis que produire de la néguentropie coûte très cher en information. Le stade pré-cybernétique de la Physique avait implicitement fait dans cette question $k \to 0$, d'où il suivait : *a.* que l'*observation* (*néguentropie → information*) était considérée comme gratuite; *b.* que l'*action libre* (*information → néguentropie*) était considérée comme une impossibilité physique et comme une illusion psychologique. Ce sont là, très exactement, les deux aspects symétriques de la « théorie de la conscience épiphénomène ». L. Brillouin, par exemple, a beaucoup insisté

sur la nécessité de ne plus négliger le coût de l'information en néguentropie (1); ici, nous voulons insister symétriquement sur la *nécessité logique* de ne pas sous-estimer le problème impliqué dans la conversion de l'information en néguentropie.

Ce problème n'a encore été traité que par prétérition; soit qu'on raisonne, en Cybernétique proprement dite, à l'échelle humaine, et qu'alors le problème d'infuser de la néguentropie dans une machine (par exemple en appuyant sur des touches) escamote la difficulté essentielle dans l'inconnu de l'organisme de l'opérateur; soit au contraire qu'avec les Maxwell (2), Smoluchowski (3), Szilard (4), Demers (5), Gabor (6), Brillouin (7) on s'attaque au problème fondamental, et qu'on retombe toujours sur l'idéale cloison parfaitement impénétrable, sans masse, sans frottement et sans capacité calorifique (3) qui (comme le fut l'*éther luminifère*) est un chimérique hybride de matériel et d'immatériel. Si peu qu'on restitue de masse à cette cloison impénétrable, on retombe sur la difficulté macroscopique : le contrôle de grandes énergies au moyen d'une énergie petite *mais non nulle.* Tant que la Cybernétique n'aura pas affranchi du *premier principe* le contrôle du *second principe*, le « démon de Maxwell » ne pourra pas être « exorcisé » (7) et les discours relatifs à la transition *information → néguentropie* seront vains. *Nous proposons d'exclure l'idéale cloison de Maxwell et de ses successeurs pour des raisons analogues à celles qui ont fait rejeter l'éther luminifère, et de voir ce qui suivra de là.*

3. Remarquons que le mot *information* n'a pas la même signification dans les deux transitions *néguentropie → information* et *information → néguentropie*, c'est-à-dire dans le problème de l'observation et dans celui de l'action. Dans le premier cas, information signifie *acquisition de connaissance* : c'est le sens aujourd'hui courant. Dans le second cas, information signifie *pouvoir d'organisation* : c'est l'ancien sens aristotélicien. *Postuler avec la Cybernétique la réciprocité de la transition* néguentropie ⇄ information, *c'est admettre* ipso facto *une connexion effective entre les deux significations*, « *moderne* » *et* « *aristotélicienne* », *du mot information.*

Si maintenant on examine les expériences de pensée par lesquelles les auteurs ont illustré les deux transitions *néguentropie → information* et *information → néguentropie*, une disparité radicale saute aux yeux : autant les premières [par exemple, mesure d'une longueur, lecture d'une bande codée en langage binaire (8), etc.] semblent décrire fidèlement les faits et entraînent l'adhésion, autant les secondes (reposant presque toutes sur l'emploi de la cloison à la Maxwell) semblent irréelles et chimériques. Vue à ce niveau, la Cybernétique se retrouve dans la situation de toute la Physique antérieure : l'*observation* semble aller de soi, tandis que l'*action* semble soulever en dernière analyse d'insurmontables difficultés.

Nous pensons que la solution de ce paradoxe implique d'abord l'existence d'une contingence réelle des lois fines de la Nature, et nous retiendrons en faveur de cette thèse les arguments de Poincaré (9) et de A. Landé (10).

Ensuite, nous *postulerons* que la clé élémentaire de la transition *information → néguentropie* est un lestage à la Bayes des probabilités intrinsèques *de prédiction* ([11]). Compte tenu de ce que nous avons récemment redit ([12]) sur le principe des actions retardées, cela équivaut à lier les actions retardées au processus (si patent) de l'observation et les actions avancées au processus (si caché) de l'action. Cette idée a déjà été proposée par L. Fantappié ([13]), mais sans le contexte (à notre avis indispensable) ici présenté.

4. En bref, nous pensons que la réciprocité de la transition *néguentropie ⇄ information* correspond à une symétrie réelle des processus de l'observation et de l'action, symétrie qui se trouvait masquée par la petitesse de la constante $k \ln 2$ en unités anthropomorphiques, et niée (à tort) lorsqu'on fait dans (3) $k = 0$.

Or, par ailleurs, cette symétrie semble inscrite en physiologie nerveuse (quasi-symétrie des appareils sensitif et moteur) et en psychologie (les témoignages de la conscience cognitive et de la conscience volontaire sont aussi clairs l'un que l'autre). Remarquons bien que, compte une fois tenu des aberrations des instruments et des sens, toute la science pré-cybernétique repose essentiellement sur le témoignage de la conscience cognitive.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) *La science et la théorie de l'information*, Paris, 1959.

(2) *Théorie de la chaleur*, Londres, 1871, p. 328.

(3) *Physik. Z.*, 13, 1912, p. 1069.

(4) *Z. Physik*, 53, 1929, p. 840.

(5) *Canadian J. Research*, 22, 1944, p. 24; 23, 1945, p. 47.

(6) *M. I. T. lectures*, 1951.

(7) Réf. (1), chap. XIII.

(8) Réf. (1), p. 179, 182, 197, 199 et 255.

(9) *Calcul des probabilités*, Introduction, III; *Science et Méthode*, chap. IV, § 1.

(10) *From dualism to unity in quantum physics*, Cambridge, 1960, chap. I, § 2.

(11) Cette hypothèse devrait *en principe* pouvoir être testée en physiologie nerveuse; il va sans dire que c'est au niveau quantique que nous plaçons *a priori* la statistique essentielle.

(12) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2484.

(13) *Teoria unitaria del mondo fisico e biologico*, Rome, 1944, chap. II.

THERMODYNAMIQUE. — *Etude thermodynamique du système étain-zinc.* Note (*) de MM. **Marc Génot** et **Raoul Hagège**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système étain-zinc par calorimétrie continue permet d'obtenir l'enthalpie des corps purs en fonction de la température et l'enthalpie de mélange en fonction de la concentration avec leurs précisions respectives.

Nous avons étudié les propriétés thermodynamiques du système étain-zinc au moyen de la méthode calorimétrique décrite dans une précédente Note [1] en nous attachant à mettre en évidence la précision des résultats obtenus. Cette méthode permet par enregistrement simultané de la température de l'échantillon et de celle du liquide calorimétrique, d'obtenir pour un alliage étain-zinc de composition déterminée la courbe complète donnant son enthalpie en fonction de la température en une seule expérience.

Pour que les mesures calorimétriques continues restent précises pour des températures de l'échantillon assez basses (150° C) où les échanges de chaleur deviennent très lents, nous avons surveillé soigneusement l'adiabaticité du calorimètre. Par ailleurs, les creusets en verre pyrex qui contiennent les échantillons et qui obligent à corriger les résultats ont été amincis à l'acide fluorhydrique pour que la correction soit la plus faible possible.

Pour que des erreurs éventuelles puissent se compenser dans la détermination des chaleurs de mélange, nous avons adopté un poids constant de métal (195 g) et un poids sensiblement constant pour l'ensemble du creuset et de la gaine du thermocouple (11,5 g). La correction est calculée en prenant 0,23 cal/g pour la chaleur spécifique du verre pyrex entre 200 et 450°.

Les résultats de nos mesures sur les métaux purs sont rassemblés dans le tableau I. Les enthalpies sont calculées par rapport à un état de référence à 198° C. Nous avons indiqué pour la moyenne de plusieurs mesures l'écart moyen et comparé nos valeurs aux données de Kelley [1] qui sont obtenues par sélection bibliographique. L'accord est excellent et nous pouvons admettre une précision moyenne de $\pm$ 40 cal/mol, soit un peu plus de 1 % sur les enthalpies des métaux purs à 450°. Aux températures inférieures, cette précision varie suivant une loi assez difficile à déterminer, mais elle a d'ailleurs beaucoup moins d'intérêt pour la suite de l'étude.

Chaleurs de fusion. — Nous obtenons :

— pour l'étain L = 1 720 $\pm$ 20 cal/mol, en bon accord avec Kelley [1] (1 720 cal/mol) et Kubaschewski [3] (1 690 $\pm$ 30 cal/mol);

— pour le zinc L = 1 750 $\pm$ 20 cal/mol, en bon accord avec Kelley [2] (L = 1 765 $\pm$ 20 cal/mol), Kubaschewski [3] (1 740 $\pm$ 30 cal/mol).

Nous avons ensuite étudié par calorimétrie continue 23 alliages différents couvrant l'ensemble du système étain-zinc.

TABLEAU I.

	Étain.				Zinc.			
T°C.	ΔH_{198}^{T} Kelley (cal/mole).	Kelley. Précision (cal/mole).	ΔH_{198}^{T} moyen (cal/mole) (*).	Écart moyen (cal/mole).	ΔH_{198}^{T} Kelley (cal/mole).	Kelley. Précision (cal/mole).	ΔH_{198}^{T} exp. (cal/mole) (**).	Écart (cal/mole) (***).
198...	0	0	0	0	0	0	0	0
208...	74	017	69	3	65	0,3	61	— 4
218...	149	1,5	137	6	131	0,7	124	— 7
232...	250	2,5	240	20	222	1	216	— 6
232...	1 970	60	1 960	28	-	-	-	-
260...	2 180	65	2 180	37	404	2	392	—12
290...	2 400	72	2 400	50	606	3	597	— 9
320...	2 615	78	2 605	47	809	4	822	+13
350...	2 835	84	2 830	50	1 013	5	1 001	—12
380...	3 055	90	3 050	37	1 220	6	1 228	+ 8
420...	3 340	100	3 340	40	1 494	7,5	1 505	+11
420...	-	-	-	-	3 259	32	3 250	— 9
450...	3 565	105	3 550	30	3 488	35	3 460	—28

(*) Moyenne de quatre mesures.
(**) Une seule mesure.
(***) Écart par rapport aux données de Kelley.

On peut d'abord tracer sur un diagramme les courbes isothermes de l'enthalpie aux différentes concentrations pour des températures comprises entre 198 et 450° C, ce qui permet d'obtenir en particulier le diagramme d'équilibre température-composition en excellent accord avec celui donné par Hansen [4]. La composition eutectique déterminée avec précision par cette méthode : 85,6 % atomique d'étain est très légèrement supérieure à celle choisie par Hansen (85 %).

Pour mettre en équation les valeurs expérimentales de l'enthalpie de mélange, nous avons utilisé une équation dérivée d'un modèle de Van Laar généralisé pour tout le domaine de concentration. Les calculs donnent :

$$(1)\qquad \Delta H = \left[\frac{5\,740}{1+2,5x} + \frac{2\,350(x-0,44)}{1+8,15(x-0,44)^2} + 308\right]x(1-x),$$

$$(2)\qquad \overline{\Delta H}_{Zn} = \left\{\frac{20\,100}{(1+2,5x)^2} + \frac{2\,350(4,57x^2-2,02x-0,56)}{[1+8,15(x-0,44)^2]^2} + 308\right\}x^2,$$

où x est le titre atomique en étain, ΔH est l'enthalpie de mélange, et $\overline{\Delta H}_{Zn}$ est l'enthalpie partielle de mélange du zinc.

L'analyse statistique appliquée aux écarts entre ΔH expérimental et ΔH calculé par l'équation (1) fait ressortir un écart moyen nul et un écart type $\tau = 33$ cal. Cet écart type est confirmé par l'imprécision moyenne de $\pm$ 40 calories donnée pour l'enthalpie des métaux purs à 450°.

Dans le tableau II nous donnons les valeurs de ΔH et $\overline{\Delta H}_{Zn}$ à différentes concentrations calculées d'après les équations (1) et (2).

TABLEAU II.

x.............	0,1.	0,2.	0,3.	0,4.	0,5.	0,6.	0,7.	0,8.	0,9.	1.
ΔH...........	410	590	690	740	750	710	600	420	220	0
$\overline{\Delta H}_{Zn}$.........	130	340	510	630	800	1 170	1 580	1 900	2 150	2 250

Ces valeurs sont en accord avec Œlsen [7] et Träger [8]. Elles concordent parfaitement avec celles de Lumsden [5] et Taylor [6] (méthode des forces électromotrices) et avec celles de Kleppa [9] (méthode calorimétrique), sauf pour les valeurs 0,3, 0,4 et 0,5 de x où tous les résultats des auteurs cités divergent fortement. Cette divergence peut s'expliquer par une tendance du liquide à démixtion dans ce domaine de concentration.

Nous utiliserons donc nos résultats sur l'enthalpie de mélange, avec leur précision, pour la détermination des activités que nous comptons exposer dans une prochaine Note.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) M. GENOT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1499.
(2) K. KELLEY, *Contributions to the data on theoretical metallurgy X*, Bureau of Mines, Bulletin 476, 1949.
(3) O. KUBASCHEWSKI et L. L. ÉVANS, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, 1956.
(4) HANSEN, *Constitution of Binary alloys*, Mac Graw Hill, 1958.
(5) J. LUMSDEN, *Thermodynamics of Alloys*, Institute of Metals, 1952.
(6) N. W. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 2865.
(7) W. ŒLSEN, *Z. Metallkunde*, 48, n° 1, 1957, p. 1.
(8) H. TRÄGER, *Die Empfidlichkeit und die Wiederholbarkeit der Messurgen mit dem Klein Kalorimeter* (*Res-Thèse*, Clausthal, 1959).
(9) O. J. KLEPPA, *Acta Metallurgica*, 6, 1958, p. 225.

ÉLECTRICITÉ. — *Résonance série avec condensateur non linéaire.* Note de M. **Jean-Claude Hoffmann**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur présente une méthode graphique pour déterminer les courbes de résonance série dans un système avec condensateur non linéaire, en tenant compte de la variation de la surtension du circuit en fonction de la valeur du condensateur variable d'accord et de la tension aux bornes du condensateur non linéaire.

Soit un circuit série comprenant : une self L de surtension Q_L un condensateur non linéaire (à diélectrique ferroélectrique) C_1 de surtension Q_{C_1} avec, en parallèle sur celui-ci, un condensateur variable à air C_2, de pertes négligeables.

Ce circuit est alimenté par une tension alternative, d'amplitude E et de pulsation ω. Soit V l'amplitude de la tension aux bornes des deux condensateurs C_1 et C_2.

Dans une précédente Note (1) nous avons donné une construction graphique simple permettant le tracé des courbes de résonance $V(C_2)_E$. Cette méthode ne donne pas de bons résultats quantitatifs; cela tient au fait que :

— la surtension Q_C de l'ensemble $(C_1 + C_2)$ varie avec C_2 à V constant;
— la surtension Q_{C_1} du condensateur non linéaire varie avec la tension V.

Pour tenir compte de ces variations, nous proposons la méthode suivante :

1° On détermine expérimentalement au pont de Sauty les composantes capacitives et résistives du condensateur non linéaire,

(1) $$C_1(V) \quad \text{et} \quad R_1(V),$$

on en déduit

(2) $$Q_{C_1}(V),$$

en posant

$$Q_{C_1} = \frac{1}{R_1 C_0 \omega} \qquad \text{avec} \quad C_0 = \frac{1}{L\omega^2}.$$

2° La surtension Q_{C_1} de l'ensemble des deux condensateurs, à V constant, est approximativement égale à

$$Q_C \neq \frac{Q_{C_1}}{k^2} \qquad \text{avec} \quad k = \frac{C_1}{C_1 + C_2}.$$

On trace alors, d'après (1), le faisceau des courbes

(3) $$k(V)_{C_2},$$

C_2 étant le paramètre; puis, d'après (2) et (3) :

(4) $$Q_C(V)_{C_2}.$$

3° E étant fixé, on trace point par point $V(Q_C)_m$ d'après la relation classique

$$(5)\quad V=\sqrt{\frac{Q_C^2+m^2}{Q_C^2(1-m)^2+\left(1+\frac{Q_C}{Q_L}\right)^2 m^2}},\qquad m=\frac{C_1+C_2}{C_0}\ \text{étant le paramètre.}$$

4° On superpose les faisceaux de courbes (4) et (5) en faisant correspondre leurs axes. Les points d'intersection permettent de définir les courbes de résonance :

$$(6)\qquad V(m)_{C_2}.$$

5° D'après (6) on trace les courbes

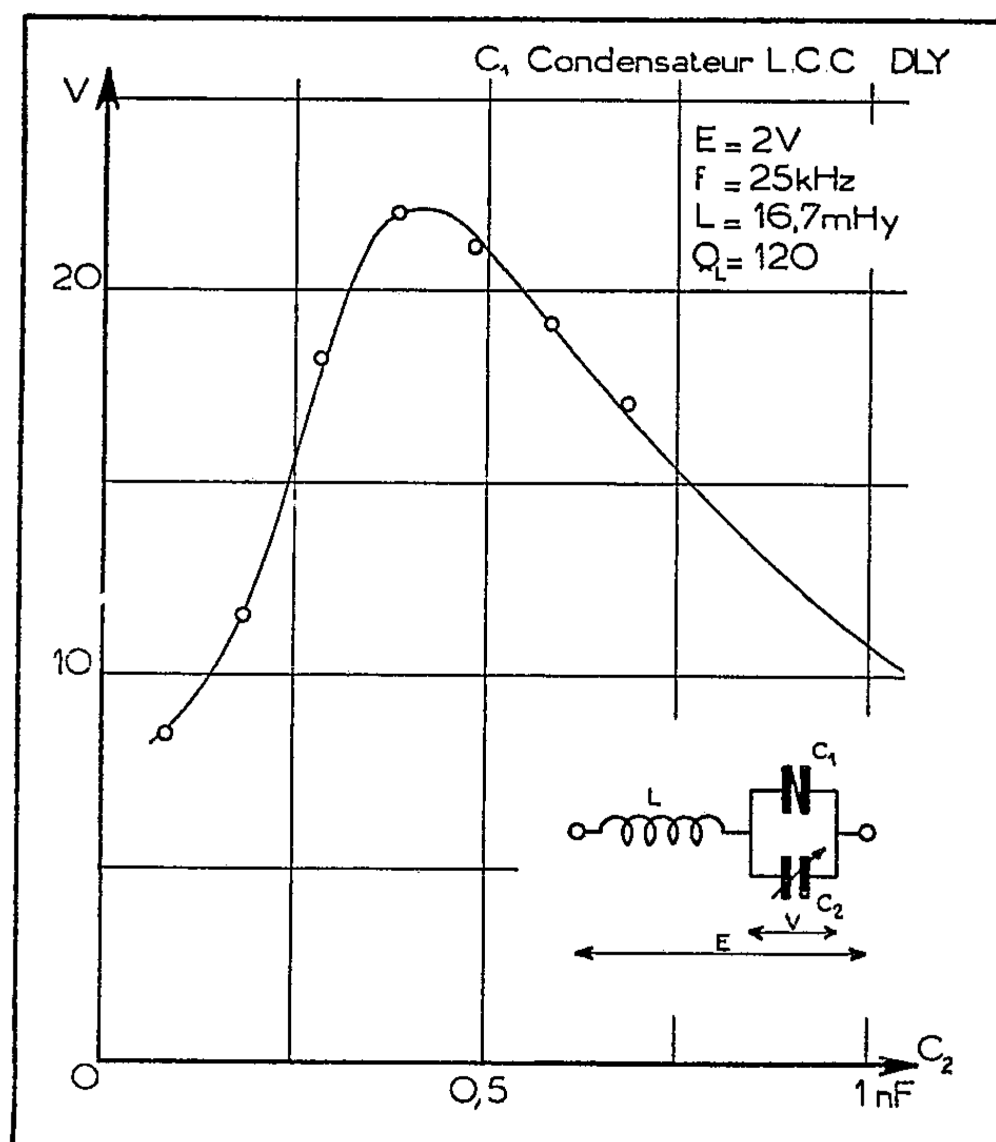
$$(7)\qquad V(C_1)_{C_2}.$$

6° On superpose (1) et (7) en faisant correspondre leurs axes. Les points d'intersection fournissent

$$V(C_2)$$

qui est la courbe de résonance cherchée.

La figure montre le tracé expérimental d'une telle courbe de résonance ainsi que les points calculés par cette méthode à partir de l'étude expérimentale d'un condensateur non linéaire au pont de Sauty.



(¹) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 180.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Recherche d'équations aux différences finies pour des points situés sur une distribution superficielle de charges. Cas des systèmes de révolution.* Note (*) de M. **Jacques Gilard**, transmise par M. Léopold Escande.

Considérons une fonction ψ vérifiant dans chacune des deux régions (+) et (—) l'équation aux dérivées partielles

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{k}{r}\frac{\partial}{\partial r} \right\} \psi(r, z) = 0 \tag{1}$$

et sur la surface (S) les relations

$$\frac{\partial \psi_{(+)}}{\partial t} - \frac{\partial \psi_{(-)}}{\partial t} = g, \qquad \frac{\partial \psi_{(+)}}{\partial n} - \frac{\partial \psi_{(-)}}{\partial n} = 0,$$

où g est une fonction donnée et continue en tout point de la surface.

Pour des systèmes de révolution en électrostatique, la fonction flux Φ créée par une distribution superficielle vérifie ces conditions avec $k = -1$, $g = \pm 2\pi r \sigma / \varepsilon_0$ ([1]). Le potentiel correspond à $k = 1$. Nous allons déterminer des équations aux différences finies pour des points situés sur des surfaces (S) particulièrement intéressantes :

1. *Surface* (S) *dont la méridienne est une droite perpendiculaire à l'axe de révolution.* — Dans chacune des deux régions $\psi_{(+)}$ et $\psi_{(-)}$ nous pouvons effectuer un développement en série de Taylor au voisinage de O jusqu'aux termes du quatrième ordre, soit

$$(2)\quad \begin{cases} \psi_{(+)} = \psi_{(0+)} + r\,\psi^{(1)}_{r(+)} + z\,\psi^{(1)}_{z} + \frac{1}{2}\left[r^2\psi^{(2)}_{r^2(+)} + 2rz\,\psi^{(2)}_{rz} + z^2\psi^{(2)}_{z^2(+)}\right] \\ \quad + \frac{1}{6}\left[r^3\psi^{(3)}_{r^3(+)} + 3r^2z\,\psi^{(3)}_{r^2z} + 3rz^2\psi^{(3)}_{rz^2(+)} + z^3\psi^{(3)}_{z^3}\right] \\ \quad + \frac{1}{24}\left[r^4\psi^{(4)}_{r^4(+)} + 4r^3z\,\psi^{(4)}_{r^3z} + 6r^2z^2\psi^{(4)}_{r^2z^2(+)} + 4rz^3\psi^{(4)}_{rz^3} + z^4\psi^{(4)}_{z^4(+)}\right], \\ \psi_{(-)} = \psi_{(0-)} + r\,\psi^{(1)}_{r(-)} + z\,\psi^{(1)}_{z} + \frac{1}{2}\left[r^2\psi^{(2)}_{r^2(-)} + 2rz\,\psi^{(2)}_{rz} + z^2\psi^{(2)}_{z^2(-)}\right] \\ \quad + \frac{1}{6}\left[r^3\psi^{(3)}_{r^3(-)} + 3r^2z\,\psi^{(3)}_{r^2z} + 3rz^2\psi^{(3)}_{rz^2(-)} + z^3\psi^{(3)}_{z^3}\right] \\ \quad + \frac{1}{24}\left[r^4\psi^{(4)}_{r^4(-)} + 4r^3z\,\psi^{(4)}_{r^3z} + 6r^2z^2\psi^{(4)}_{r^2z^2(-)} + 4rz^3\psi^{(4)}_{rz^3} + z^4\psi^{(4)}_{z^4(-)}\right]. \end{cases}$$

La condition $(\partial\psi_{(+)}/\partial t) - (\partial\psi_{(-)}/\partial t) = g(r)$ développée en série de Taylor par rapport à r au voisinage de O nous impose les relations

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{l} [\psi^{(1)}_{r(+)} - \psi^{(1)}_{r(-)}] = g, \\ [\psi^{(2)}_{r^2(+)} - \psi^{(2)}_{r^2(-)}] = g^{(1)}_r, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ [\psi^{(n)}_{r^n(+)} - \psi^{(n)}_{r^n(-)}] = g^{(n-1)}_r, \end{array}\right.$$

$g^{(f-1)}_r$ désignant la dérivée $(n-1)^{\text{ième}}$ de la fonction g par rapport à r au point O. En écrivant (2) pour les huit points 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 nous obtenons huit équations qui, associées à (3), nous donnent

$$(4)\quad 24[(2)+(4)-2(O+)] = 12h^2[\psi^{(2)}_{r^2(+)} + \psi^{(2)}_{r^2(-)}] + h^4[\psi^{(4)}_{r^4(+)} + \psi^{(4)}_{r^4(-)}] + 12h^2 g^{(1)}_r + h^4 g^{(3)}_r,$$

$$(5)\quad 6[(2)-(4)] = 6h[\psi^{(1)}_{r(+)} + \psi^{(1)}_{r(-)} + h^3[\psi^{(3)}_{r^3(+)} + \psi^{(3)}_{r^3(-)}] + 6hg + h^3 g^{(2)}_r,$$

$$(6)\quad 12[(5)+(6)+(7)+(8)-2((1)+(2)+(3)+(4))+4(O+)] = -12h^2 g^{(1)}_r - h^4 g^{(3)}_r + 6h^4[\psi^{(4)}_{r^2z^2(+)} + \psi^{(4)}_{r^2z^2(-)}],$$

$$(7)\quad 3[(5)+(6)-(7)-(8)-2(2)+2(4)] = -6hg - 3h^3[\psi^{(3)}_{rz^2(+)} + \psi^{(3)}_{rz^2(-)}] - h^3 g^{(2)}_r,$$

$$(8)\quad (24)[(1)+(3)-(O+)-(O-)] = 12h^2[\psi^{(2)}_{z^2(+)} + \psi^{(2)}_{z^2(-)}] + h^4[\psi^{(4)}_{z^4(+)} + \psi^{(4)}_{z^4(-)}].$$

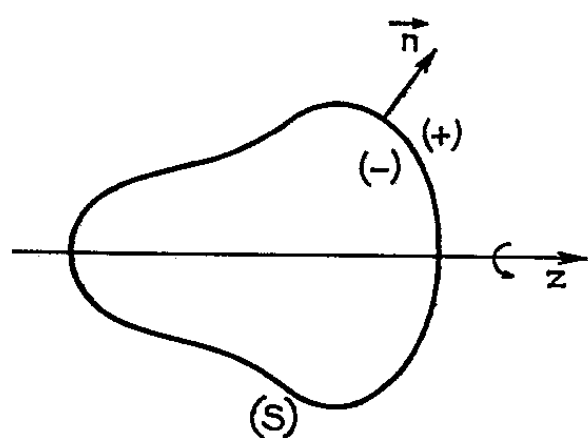


Fig. 1

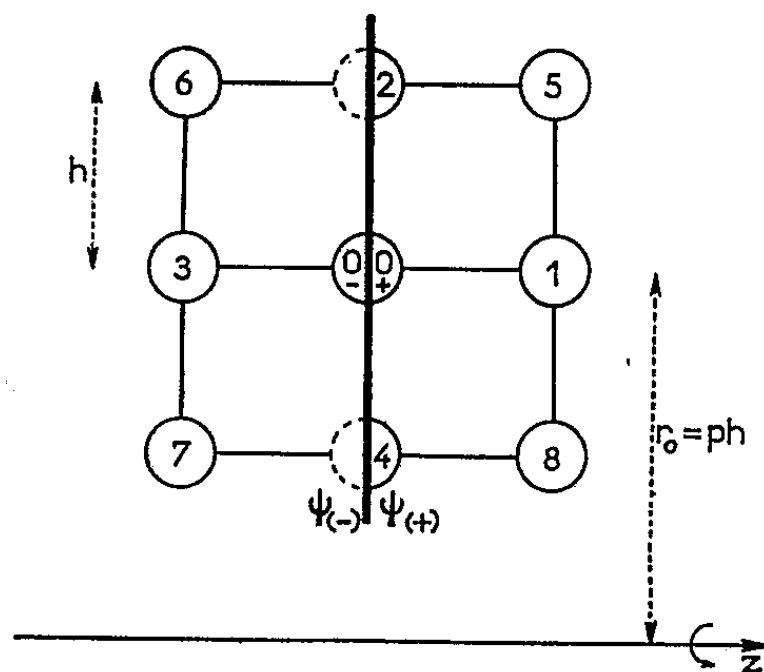


Fig. 2

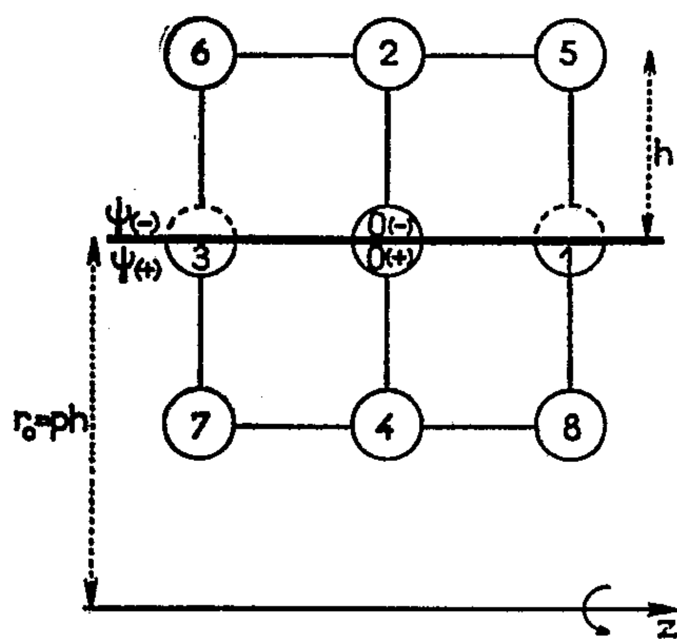


Fig. 3

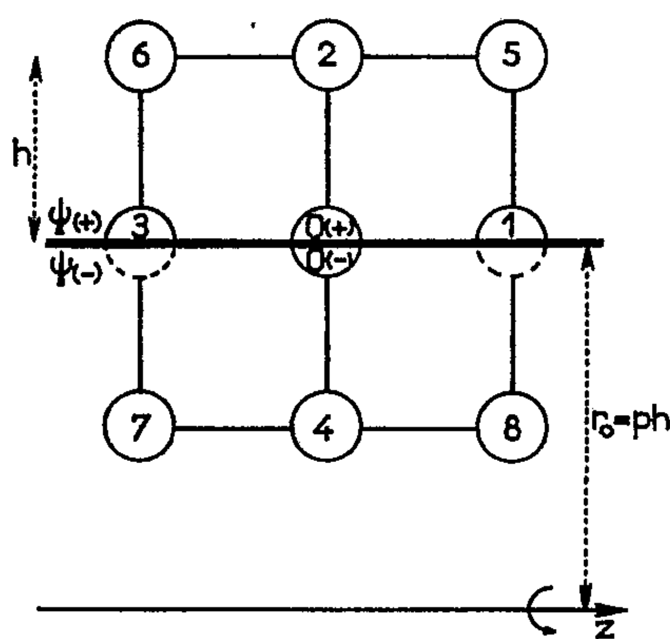


Fig. 4

L'équation (1) appliquée à chacune des deux régions (+) et (—), et ses dérivées par rapport à r, r^2, z^2 nous permettent d'écrire quatre nouvelles relations. En éliminant les huit inconnues $[\psi^{(1)}_{r(+)} + \psi^{(1)}_{r(-)}]$,

$[\psi^{(2)}_{r^2(+)} + \psi^{(2)}_{r^2(-)}]$, etc. entre ces neuf équations, nous obtenons l'expression cherchée :

$$
\begin{aligned}
(9)\quad & 24p(28p^2+4k^2+6k)(\mathrm{O}+) \\
&= 12p(16p^2+k^2+6k)[(1)+(3)] \\
&\quad +[48p^3+24kp^2+6k^2p+12kp+8k^2+4k+k^3][(5)+(6)] \\
&\quad +[48p^3-24kp^2+6k^2p+12kp-8k^2-4k-k^3][(7)+(8)] \\
&\quad +2(96p^3+48kp^2+18k^2p+12kp+5k^3+10k^2+8k)(2) \\
&\quad +2(96p^3-48kp^2+18k^2p+12kp-5k^3-10k^2-8k)(4) \\
&\quad -24p(12p^2+k^2+4k)(\mathrm{O}-)-k[48p^2+5k^2+10k+8]\left[2hg+\frac{h^3}{3}g_r^{(2)}\right] \\
&\quad -p[16p^2+3k^2+2k]\left[6h^2g_r^{(1)}+\frac{h^4}{2}g_r^{(3)}\right].
\end{aligned}
$$

2. *Surface* (S) *dont la méridienne est une droite parallèle à l'axe de révolution.* — Un calcul similaire au précédent nous donne

$$
\begin{aligned}
& 12[56p^3-12kp^2+6k^2p+16kp-3k^2-k^3-2k](\mathrm{O}+) \\
&= [48p^3+24kp^2+6k^2p+12kp+k^3+8k^2+4k][(5)+(6)] \\
&\quad +[48p^3-24kp^2+6k^2p+12kp-k^3-8k^2-4k][(7)+(8)] \\
&\quad +12p(16p^2+k^2+6k)[(1)+(3)] \\
&\quad +2(96p^3+48kp^2+18k^2p+12kp+5k^3+10k^2+8k)(2) \\
&\quad +2(96p^3-48kp^2+18k^2p+12kp-5k^3-10k^2-8k)(4) \\
&\quad -12[24p^3+12kp^2+4k^2p+4kp+3k^2+k^3+2k](\mathrm{O}-) \\
&\quad -\left[96p^3+6k^2p+36kp+3k^3+14k^2+8k+\frac{4k^2+8k^3+5k^4+k^5}{2p^2}\right]h^2g_z^{(1)} \\
&\quad -\frac{1}{12}[96p^3+48kp^2+6k^2p+36kp-k^3+22k^2+8k]h^4g_z^{(3)}.
\end{aligned}
$$

On obtiendrait la valeur de (O +) dans le cas de la figure 4 en changeant, dans la relation (10), p en $-p$ dans les coefficients de (O +), (O —, $g_z^{(1)}$, $g_z^{(3)}$ changés de signe.

Dans la pratique, il est souvent possible de calculer la valeur de la discontinuité $\delta = (\mathrm{O}+) - (\mathrm{O}-)$ et, par conséquent, d'obtenir (O +) en fonction des huit points voisins. Lorsque $\delta = 0$, $g = 0$, on retrouve les équations aux différences finies habituelles [2].

(*) Séance du 28 novembre 1960.

[1] *Voir* É. Durand, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953.

[2] É. Durand, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2355.

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *L'effet de forme dans les diagrammes* DS *des très petits cristaux homoatomiques* CFC. Note de M. **Paul Larroque**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Des formes cubiques, cubo-octaédriques, parallélépipédiques et rhomboédriques sont envisagées. Il est montré que l'effet recherché, toujours faible, n'est guère sensible pour des formes massives.

Une étude antérieure [1] a montré que les maximums de la fonction d'interférence des diagrammes DS des très petits cristaux CFC homoatomiques peuvent subir de légers décalages, vis-à-vis de la position qu'ils occupent pour un édifice indéfini. Il est utile de s'assurer que cet effet n'est pas dû à la *forme* des cristallites.

Dans ce but, nous avons calculé [2] par la formule de Debye [3] la fonction d'interférence G de cristaux ayant les formes suivantes : cubiques, presque sphériques (cubo-octaédriques), parallélépipédiques [les faces étant des plans (100), puis (111)] et rhomboédriques. Cette gamme comporte ainsi des formes « arrondies », « pointues », et « aplaties ». Nous avons toutefois limité le rapport des dimensions extrêmes à 2,5 ou 3; des valeurs plus élevées paraissent peu compatibles avec une *absence d'orientation* moyenne des cristaux.

La figure 1 montre que l'aspect du diagramme dépend beaucoup plus du *nombre d'atomes* que de la forme du cristal. A signaler, toutefois, une anomalie de l'intensité de l'anneau (200) pour un cristal d'une soixantaine d'atomes en forme de plaquette limitée par des plans (100); le renforcement de ce maximum se solde par un élargissement sinon un dédoublement apparent du pic (111) et peut ainsi entraîner des conclusions erronées dans la détermination du grain des films très minces qui seraient formés de tels cristaux.

Une étude locale (*fig.* 2) faite au voisinage de l'anneau (111) (le seul pratiquement accessible par la diffraction des électrons) est destinée à préciser l'influence de la forme du cristal sur la position de ce maximum.

Tableau I.

Décalages relatifs.

Cube.	Cubo-octaèdre.	Plaquette III.	Rhomboèdre.
63 atomes	55 atomes	60 atomes	64 atomes
+ 2 %	+ 2,1 %	+ 1,1 %	+ 1,1 %
365 atomes	309 atomes	360 atomes	343 atomes
− 0,4 %	− 0,55 %	− 0,23 %	− 0,14 %

Le tableau I précise les résultats de cette étude; nous avons compté positivement les décalages vers les grands diamètres. Tant que les formes

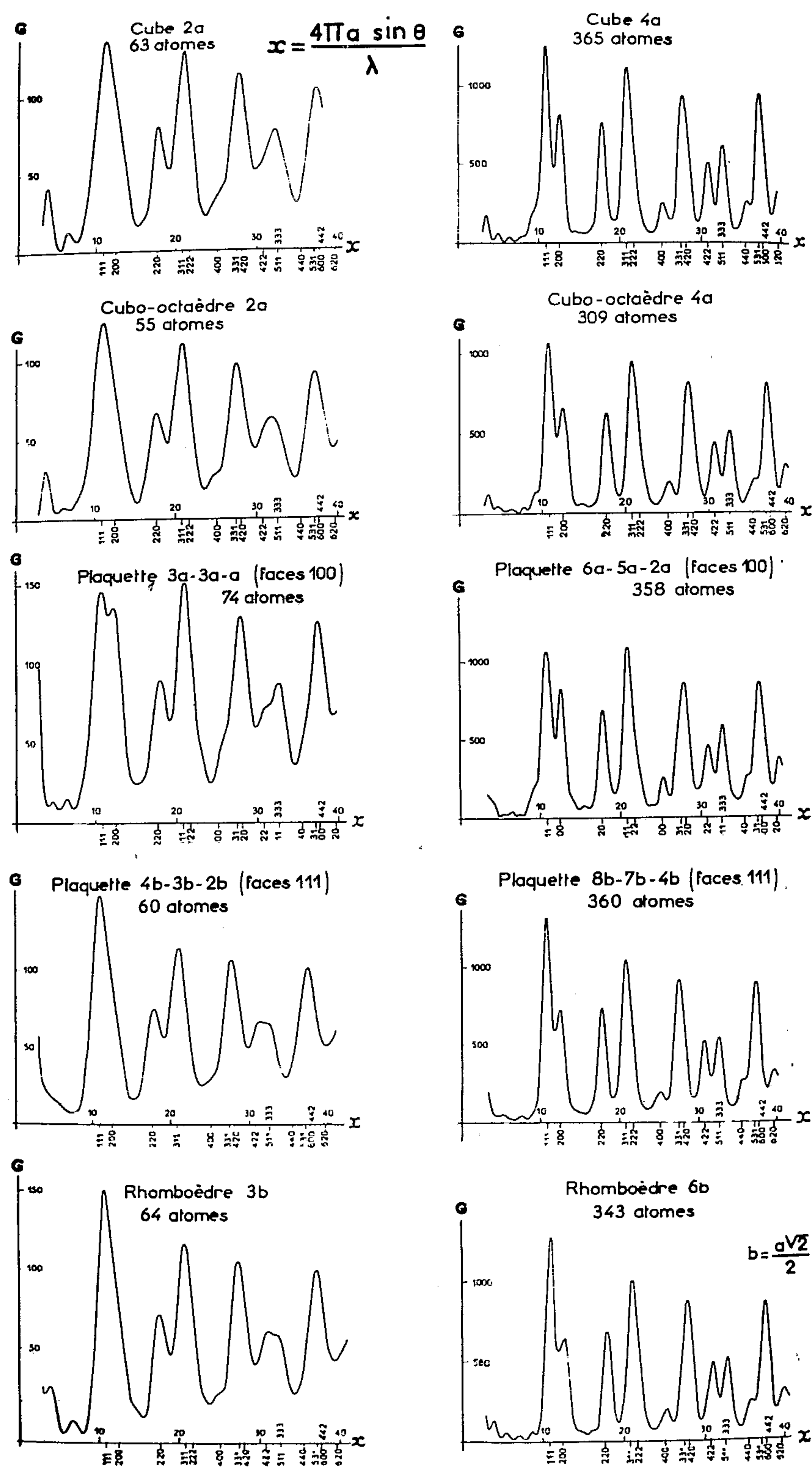

Cube 2a
63 atomes
$x = \frac{4\pi a \sin\theta}{\lambda}$
Cube 4a
365 atomes
Cubo-octaèdre 2a
55 atomes
Cubo-octaèdre 4a
309 atomes
Plaquette 3a-3a-a (faces 100)
74 atomes
Plaquette 6a-5a-2a (faces 100)
358 atomes
Plaquette 4b-3b-2b (faces 111)
60 atomes
Plaquette 8b-7b-4b (faces 111)
360 atomes
Rhomboèdre 3b
64 atomes
Rhomboèdre 6b
343 atomes
$b = \frac{a\sqrt{2}}{2}$

Fig. 1.

considérées restent « massives » et suffisamment voisines, telles que le cube et le cubo-octaèdre, l'influence de la forme sur le décalage Δx reste insignifiante, aussi bien pour le plus petit cristal que pour le plus gros.

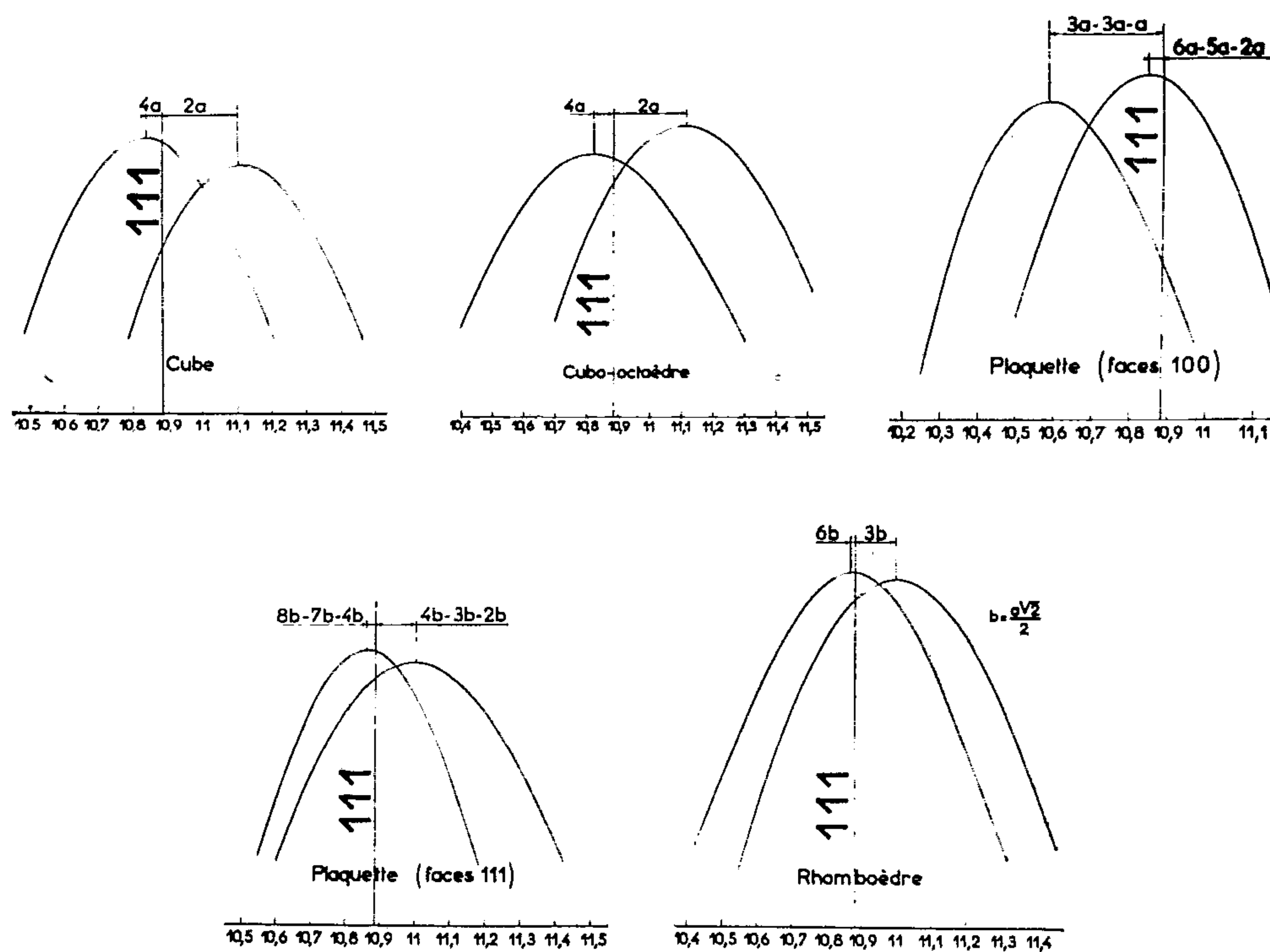


Fig. 2.

Au contraire, lorsqu'on compare entre elles des formes massives d'une part et pointues ou aplaties d'autre part, les décalages Δx peuvent varier dans le rapport de 1 à 4.

Il existe donc un effet de forme pour les très petits cristaux; mais il n'est guère sensible pour des formes massives.

(1) P. LARROQUE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1992.

(2) Ces calculs ont été effectués sur l'ordinateur I. B. M.-650 de l'Institut de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Toulouse.

(3) A. GUINIER, *Théorie et technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956, p. 428.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

DÉTECTEURS DE RAYONNEMENT. — *Description des jonctions* NIP *utilisées comme détecteurs de particules nucléaires. Spectrométrie des particules ionisantes de grande énergie. Détection des rayons* γ. Note (*) de Mme **Lydie Koch**, MM. **Jean Messier** et **Jean Valin**, présentée par M. Francis Perrin.

Les propriétés des jonctions NIP au silicium permettent d'étendre le domaine d'utilisation des détecteurs de rayonnements nucléaires à semi-conducteurs vers les hautes énergies; dans une première étape il a été possible de mesurer l'énergie des rayons α de 40 MeV avec une résolution en énergie de 2 %. On a, d'autre part, avec de telles jonctions, détecté des rayons γ et mis en évidence un pic photo-électrique.

Les détecteurs de rayonnements nucléaires utilisant les propriétés électroniques des semi-conducteurs ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux ces dernières années ([1]) à ([7]).

Dans les jonctions NP habituellement utilisées comme détecteurs l'élément sensible au rayonnement est la région de charge d'espace au contact des régions N et P où règne un champ électrique intense. Les particules pénètrent dans le cristal perpendiculairement au plan de la jonction. Pour pouvoir détecter des particules de grande énergie il est

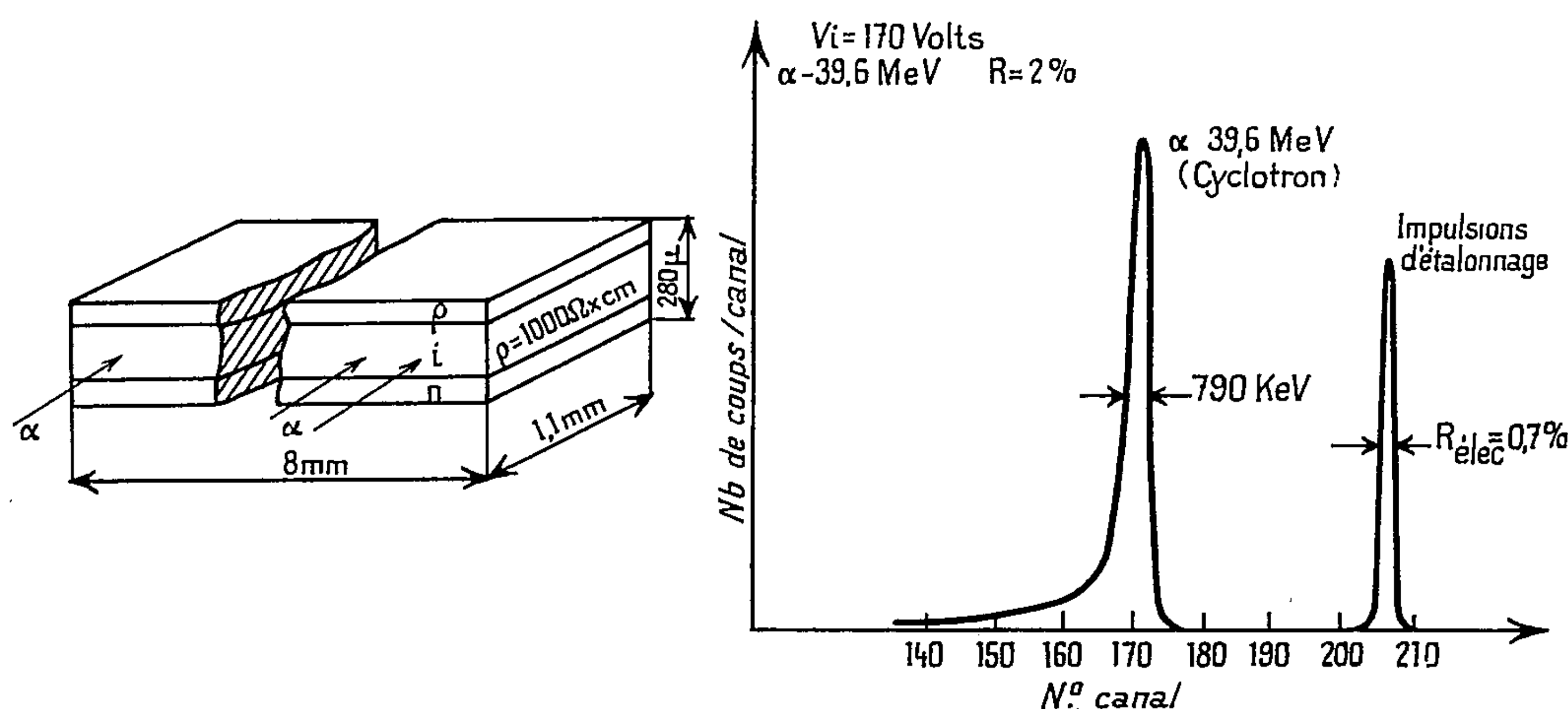


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Diode NIP (C. F. T. H.).
Caractéristiques courant-tension :
Inverse : V = 150 V, I = 0,2 μA; V = 250 V, I = 0,4 μA.
Directe : V = 200 mV, I = 1 μA.
$C \simeq 10$ pF pour $V_i = 100$ V.

Fig. 2. — Diode NIP irradiée par la tranche.
Pouvoir de résolution.

nécessaire, par conséquent, d'avoir des régions de charge d'espace aussi épaisses que possible. On réalise difficilement à l'heure actuelle des épaisseurs supérieures à 500 μ.

Nous avons étudié les propriétés d'un nouveau type de détecteur constitué par une plaquette de silicium P faiblement dopée, de 280 μ d'épaisseur, sur les faces de laquelle sont diffusées respectivement deux couches N et P de 80 μ (*fig.* 1 et 1 *bis*), réalisant ainsi une structure NIP. Les particules nucléaires sont envoyées parallèlement au plan des jonctions et la profondeur utile du détecteur n'est limitée que par les dimensions de la plaquette utilisée, ici 8 000 μ.

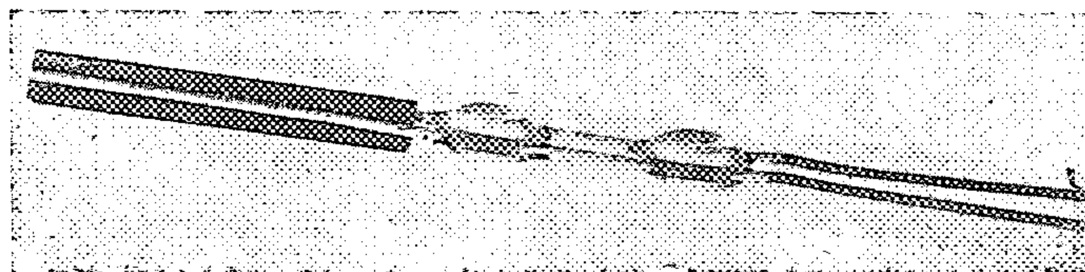


Fig. 1 *bis*.

Lorsque la polarisation inverse est suffisante, la zone de charge d'espace s'étend sur toute la région du cristal comprise entre les deux couches diffusées. Ce type de jonction à un faible courant inverse (0,4 μA à 300° K pour une polarisation inverse égale à 500 V).

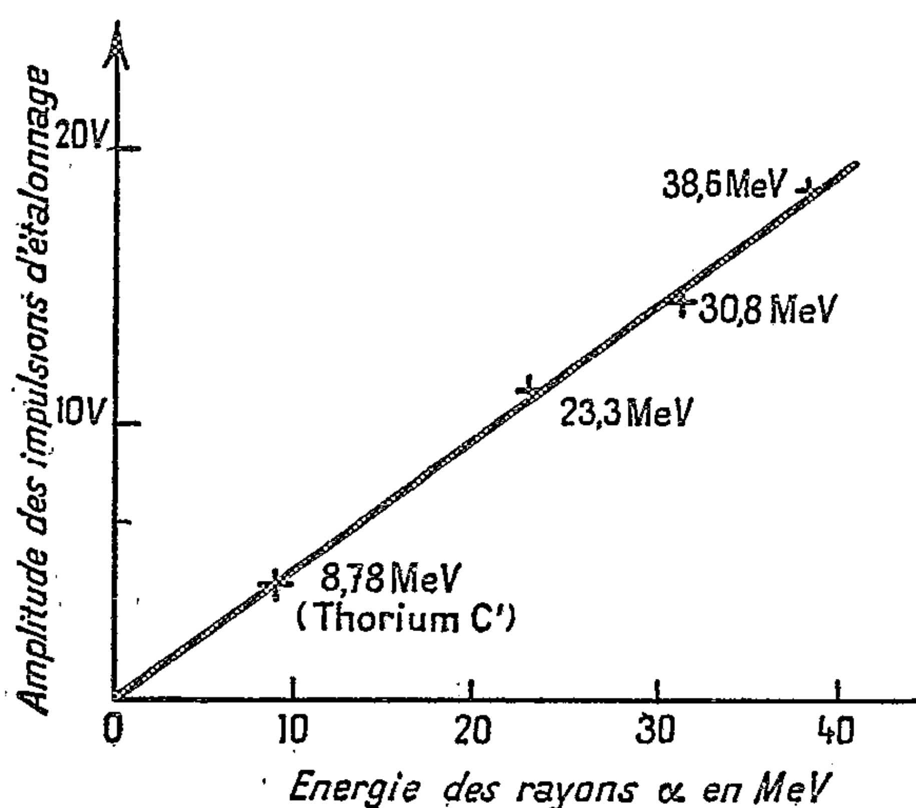


Fig. 3.

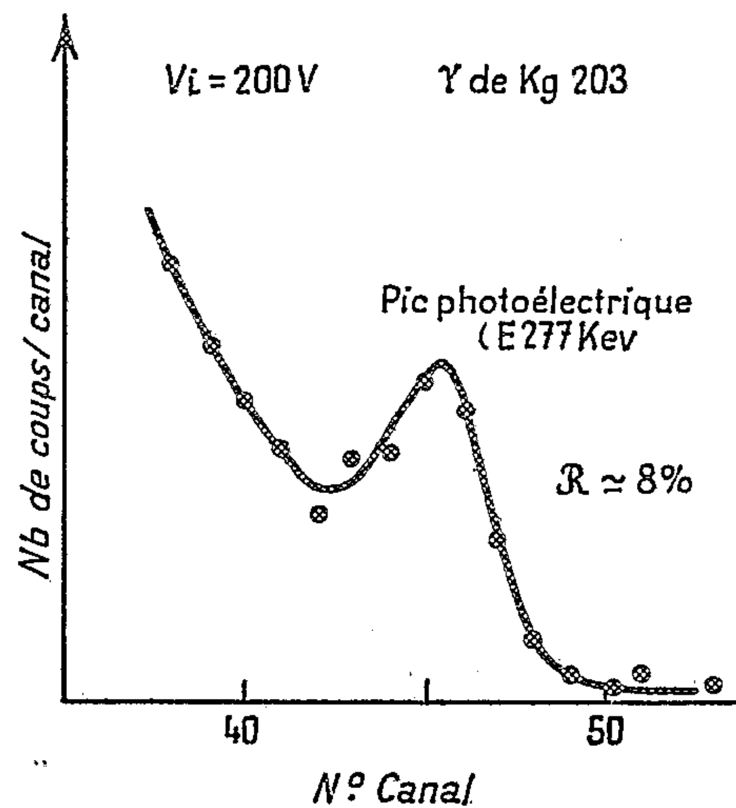


Fig. 4.

Fig. 3. — Diode NIP irradiée par la tranche. Linéarité en fonction de l'énergie.

Fig. 4. — Diode NIP irradiée par des γ.

Nous avons bombardé ces plaquettes avec des rayons α de 8,7 MeV (Th C') et de 23,3, 31,8 et 38,6 MeV obtenus au cyclotron de Saclay, les cristaux étant placés dans l'air à la température ambiante. Les impulsions électriques apparaissant aux bornes du cristal, d'amplitude égale à 60 mV dans le cas de rayons α de 40 MeV, sont amplifiées et analysées par un sélecteur à 256 canaux.

Pouvoir de résolution en énergie. — Dans notre expérience le bruit de fond provenant du cristal et du dispositif électronique d'amplification limitait le pouvoir de résolution à 0,7 %. Dans ces conditions, nous avons obtenu avec des rayons α de 40 MeV un pouvoir de résolution de 2 %. L'élargissement assez notable du pic par rapport à la limite imposé par l'électronique (*fig.* 2) provient du fait que les rayons α qui frappent la tranche du détecteur dans les régions N ou P loin de la région de charge d'espace produisent des impulsions plus petites que celles dues aux rayons arrivant directement dans cette région. On peut obtenir probablement une amélioration considérable du pouvoir de résolution en utilisant un détecteur de même type dans lequel l'épaisseur de la couche I serait accrue par rapport à celle des couches diffusées N et P.

Linéarité en énergie. — La figure 3 montre que l'amplitude de l'impulsion aux bornes du cristal est proportionnelle à l'énergie de la particule incidente à mieux que 1 % près.

Détection individuelle des γ. — Grâce au faible courant inverse de ce type de jonctions nous avons pu détecter individuellement des rayons γ provenant du mercure 203 (279 keV), du césium 137 (662 keV) et du cobalt 60. Les impulsions observées ont leur amplitude comprise entre 0 et une valeur maximale A_m qui ne dépend pas de l'intensité du rayonnement incident, mais seulement de son énergie. Cette amplitude maximale est produite par les électrons provenant de l'effet photoélectrique des rayons γ sur le silicium.

Dans le cas du mercure 203 nous avons même pu observer un pic photoélectrique (*fig.* 4).

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) J. W. Mayer, B. R. Gossik, *R. S. I.*, 27, 1956, p. 407.
(2) A. V. Airapetyants, *Z. Tekh. Fiz.*, 27, 1957, p. 1599.
(3) R. Bomal, L. Koch, V. D. Nguyen et C. Schneider, *Coll. Int. Élect. Nucl.*, Paris, 1958, édit. A. I. E. A., Vienne, 1959.
(4) Mac Kenzie, *Phys. Rev. Let.*, 2, 1959, p. 7.
(5) S. S. Friedland, S. N. Mayer et J. S. Wiggins, *Nucleonics*, 18, n° 2, 1960, p. 54.
(6) G. Amsel, P. Baruch et O. Smulkovski, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1468 et *Nuclear Inst. and Methods*, 8, 1960, p. 92.
(7) M. L. Halbert et J. L. Blankenship, *Nuclear Inst. and Methods*, 8, 1960, p. 106.
(8) Mac Kenzie et J. B. S. Waugh, *VII Scintillation Counter Symposium*, Washington, 1960.

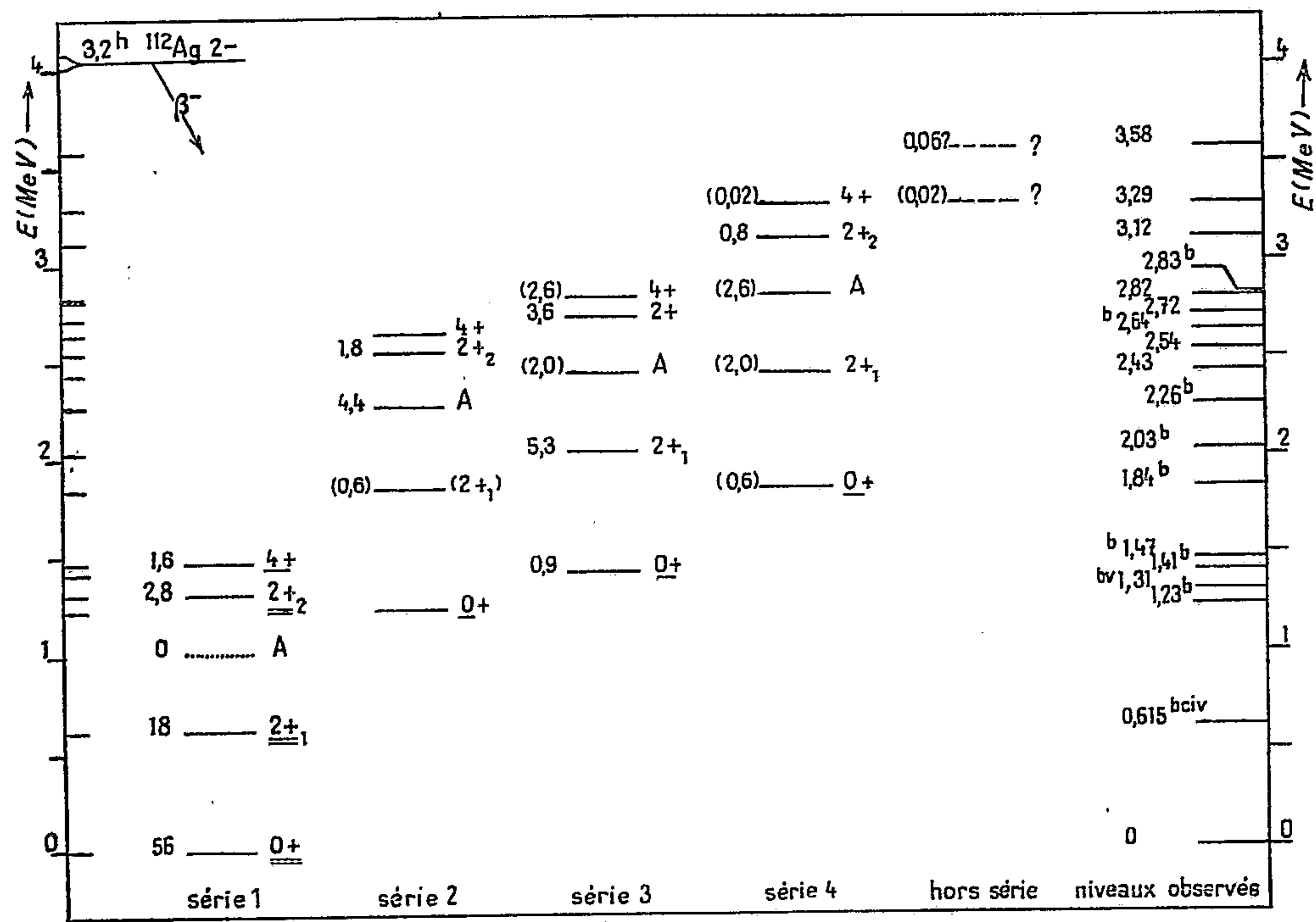
PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur l'interprétation du schéma de niveaux du cadmium* 112. Note de M. CHRISTIAN YTHIER, présentée par M. Francis Perrin.

Everling [1] a observé dans le cas de quelques noyaux légers que l'énergie d'excitation du premier niveau 0^+ des noyaux pair-pair se retrouve dans le schéma de niveaux de ces noyaux comme différence entre des niveaux de même spin et parité. L'observation faite indépendamment par Ythier et coll. [2] que les niveaux du germanium 72 se laissent décomposer en deux familles de niveaux collectifs vibrationnels, correspondant l'une au fondamental, l'autre au premier niveau 0^+, permet d'interpréter les régularités signalées par Everling et d'énoncer une règle plus générale [3]. La portée de cette nouvelle règle est bien mise en évidence par le cas du cadmium 112 : Le schéma de niveaux de ce noyau paraît susceptible d'être décomposé en quatre familles de niveaux vibrationnels, correspondant respectivement au fondamental et aux trois niveaux 0^+ situés à 1,23, 1,41 et 1,84 MeV.

Le schéma de niveaux du cadmium 112 a été établi par le Nuclear Data Group de Washington [4] à partir des résultats d'études spectroscopiques de Jen en [5] et de Girgis et coll. [6] sur l'argent 112, et des données obtenues récemment par Cohen et coll. [7] dans l'étude de réactions (d, p). La figure 1 montre d'une part la suite des niveaux observés et d'autre part l'interprétation que nous en donnons.

Commentaires sur la figure. — 1° La suite des niveaux observés, reproduite sur la figure à droite, est celle établie par le Nuclear Data Group [4]; l'énergie des niveaux est indiqué en mégaélectrons-volts; les lettres *b*, *c*, *i* et *v* signalent des niveaux obtenus par réaction nucléaire, à savoir, respectivement, par réaction (d, p), (d, d'), (p, p') et (α, α'); un niveau douteux, à 3,58 MeV, est mentionné en traits-tirets. 2° Les indications du spin et de la parité sont en partie empruntées au schéma des Nuclear Data Sheets [4] : elles sont alors soulignées, d'un trait simple ou double selon que les auteurs de ce schéma les considèrent comme hypothétiques ou comme vérifiées en quelque manière; les indications de spin et de parité non soulignées sont proposées par analogie avec la série fondamentale; là où ces indications sont différentes de celles proposées par le Nuclear Data Group, elles sont placées entre parenthèses; la lettre A désigne un niveau *qui pourrait avoir le caractère* 0^+ [les niveaux de 2,26 et 2,83 MeV auraient le spin 0^+ ou 1^+ d'après [4], [7]]; par analogie avec les séries 2, 3 et 4, un niveau A pourrait être présent dans la première série à 1,01 MeV : ce niveau hypothétique est représenté en pointillé. 3° Cette décomposition en séries conduit à considérer comme doubles les niveaux de 1,84, 2,43 et 3,29 MeV. 4° Les nombres placés à gauche de chaque

niveau expriment en pour-cent quelle est la proportion des transitions β^- de l'argent 112 qui alimentent directement ces niveaux; ils figurent entre parenthèses dans le cas de niveaux dédoublés.



Décomposition du schéma de niveaux du cadmium 112 en familles de niveaux collectifs vibrationnels, correspondant l'une au fondamental, les autres à trois niveaux 0^+ situés à 1,23, 1,41 et 1,84 MeV.

La similitude des quatre séries de la figure est manifeste. Le tableau I permet de la vérifier en ce qui concerne la position relative des niveaux : les distances observées dans chaque série entre niveaux successifs correspondants sont égales.

TABLEAU I.

Comparaison des distances entre niveaux observées dans les diverses séries de la figure.

Δ désigne la différence entre un intervalle d'une des séries 2, 3 ou 4 et l'intervalle correspondant de la série fondamentale. La valeur $0,40_3$ MeV adoptée pour l'intervalle (A) — $(2^+)_I$ dans la première série est la moyenne des intervalles observés dans les séries 2, 3 et 4. Les énergies sont exprimées en mégaélectrons-volts.

Distance entre niveaux:	1ère série	2ème série	3ème série	4ème série
$(2+)_I-(0+)$	0,615	1,84 − 1,23 = 0,61 Δ < 0,01	2,03 − 1,41 = 0,62 Δ < 0,01	2,43 − 1,84 = 0,59 Δ < 0,03
$(2+)_{II}-(2+)_I$	0,695	2,54 − 1,84 = 0,70 Δ < 0,01	2,72 − 2,03 = 0,69 Δ < 0,01	3,12 − 2,43 = 0,69 Δ < 0,01
$(A)-(2+)_I$	$(0,40_3)$	2,26 − 1,84 = 0,42 Δ < 0,02	2,43 − 2,03 = 0,40 Δ < 0,01	2,82 − 2,43 = 0,39 Δ < 0,02
$(4+)-(2+)_{II}$	0,16	2,64 − 2,54 = 0,10 Δ < 0,07	2,83 − 2,72 = 0,11 Δ < 0,06	3,29 − 3,12 = 0,17 Δ < 0,02

Il est satisfaisant de constater que les nombreux niveaux 0^+ *découverts récemment par Cohen et coll.* ([7]) *semblent s'ordonner dans cette décomposition d'une manière qui permettrait de mieux comprendre qu'ils aient été observés en si grand nombre.*

Il se présente au contraire une différence frappante entre la série fondamentale d'une part et les autres séries d'autre part en ce qui concerne *le taux d'alimentation par* β^- *des divers niveaux :* par exemple le fondamental 0^+ est formé dans 56 % des transitions β^-, tandis que les trois premières bases excitées 0^+ ne le sont que dans moins de 1 %; la situation semble à l'inverse en ce qui concerne les niveaux A.

La décomposition du schéma de niveaux du cadmium 112 tentée ici ne semble pas entraîner de contradictions importantes avec le schéma de la référence ([4]), sauf en ce qui concerne quelques transitions γ, notamment celles de 2,83 et de 3,28 MeV. Il serait utile de mieux connaître les énergies des niveaux les plus élevés, ainsi que le spin et la parité de divers niveaux, en particulier de ceux de 2,26, 2,43 et 2,83 MeV.

Tous les niveaux d'un autre noyau, le zinc 66, à l'exception du dernier à 4,83 MeV, peuvent être interprétés de la même manière comme cinq séries de niveaux collectifs (0^+, 2^+, 2^+) correspondant au fondamental et à des bases 0^+ situées à 2,19, 2,37, 2,76 et 3,41 MeV ([8]). La position relative de ces bases 0^+, dans le zinc 66 et dans le cadmium 112, suggère qu'elles constituent une famille du type rotationnel ayant pour base le premier de ces niveaux, comme si les énergies d'excitation étaient données par une relation $E_T = \text{const. } T(T+1)$, T étant un moment différent du spin ordinaire et susceptible de prendre les valeurs paires : 0, 2, 4, 6, ..., et E_T l'énergie par rapport à la première de ces bases 0^+.

(1) F. Everling, *Z. Naturforschung*, 15 *a*, 1960, p. 84.

(2) C. Ythier et R. Van Lieshout, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 470.

(3) « Les premiers niveaux excités des noyaux pair-pair voisins d'une couche fermée peuvent être classés en familles de niveaux collectifs correspondant aux premiers états intrinsèques », *cf.* (2).

(4) *Nuclear Data Sheets*, National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 25, D. C., 1960.

(5) E. N. Jensen, Communication privée au Nuclear Data Group [*cf.* (4)], juin 1957.

(6) R. K. Girgis et R. Van Lieshout, *Physica*, 25, 1959, p. 597.

(7) B. L. Cohen et R. E. Price, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 1582.

(8) C. Ythier (sous presse).

NEUTRONIQUE. — *Le bruit de fond des réacteurs nucléaires. Un modèle radioélectrique simple.* Note (*) de M. **Augustin Blaquière** et Mme **Roza Pachowska**, présentée par M. Francis Perrin.

Les auteurs introduisent une nouvelle méthode d'étude du bruit de fond neutronique des réacteurs nucléaires. Ils en déduisent un modèle radioélectrique simple qui permet d'obtenir rapidement le carré moyen des fluctuations de densité et le spectre de fréquences du bruit.

On étudie le bruit neutronique d'un réacteur nucléaire au régime, avec les hypothèses suivantes. Lorsqu'un neutron subit un choc, il disparaît et donne naissance à k' neutrons prompts (la valeur de k' est ajustée de façon à représenter au mieux le phénomène réel qui met en jeu des fissions, des absorptions et des fuites); il produit c noyaux précurseurs, de constante radioactive a. On posera $k = k' + c$ (k sera d'ailleurs très voisin de k'). Le réacteur est alimenté par une source fluctuante qui émet en moyenne $\overline{S}$ neutrons par seconde, et $S(t)\,dt$ neutrons pendant le temps dt. Au régime, la densité neutronique N, celle des précurseurs Q et S fluctuent légèrement autour des valeurs moyennes $\overline{N}$, $\overline{Q}$ et $\overline{S}$. On posera

$$N(t) = \overline{N} + \partial N(t), \qquad Q(t) = \overline{Q} + \partial Q(t), \qquad S(t) = \overline{S} + \partial S(t),$$

et l'on étudiera les fonctions de bruit ∂N, ∂Q, ∂S.

1. *Le terme de source.* — On divisera l'échelle des temps en intervalles élémentaires de durée $dt = (1/2\overline{S})$, pour lesquels la probabilité d'émission de 1 neutron est 1/2 et la probabilité d'émission de 0 neutron également 1/2. L'émission de la source est alors représentée par la fonction aléatoire de la figure 1, formée d'une succession de fonctions impulsives d'échelons $S(t)\,dt =$ (0 ou 1) ou, ce qui est équivalent, de fonctions impulsives d'échelons $\pm$ 1/2 distribuées de part et d'autre de la valeur moyenne $\overline{S}$.

2. *Les équations cinétiques.* — τ désignant le temps moyen de génération supposé constant, on divisera maintenant l'échelle des temps en intervalles élémentaires de durée $(\tau/2\overline{N})$, pour lesquels la probabilité d'observer 1 choc neutronique est 1/2, et la probabilité d'observer 0 choc également 1/2. Sur un tel intervalle, N et Q obéissent aux lois d'évolution

$$(1) \qquad \frac{dN}{dt} = 2\frac{k'-1}{\tau}N + aQ + S \quad \text{et} \quad \frac{dQ}{dt} = 2\frac{c}{\tau}N - aQ \quad \text{s'il y a 1 choc,}$$

$$(2) \qquad \frac{dN}{dt} = aQ + S \quad \text{et} \quad \frac{dQ}{dt} = -aQ \quad \text{s'il n'y a pas de choc.}$$

D'où, en prenant les espérances mathématiques sur un intervalle, les lois moyennes

$$(3) \qquad \frac{dN}{dt} = \frac{k'-1}{\tau}N + aQ + S \quad \text{et} \quad \frac{dQ}{dt} = \frac{c}{\tau}N - aQ.$$

Les fluctuations de N peuvent donc être décrites en remplaçant, dans la loi d'évolution moyenne, le coefficient $k'-1$ par la fonction aléatoire de la figure 2 : succession d'impulsions d'échelons $(k'-1)\,\tau/\overline{N}$ ou 0. Cette fonction se décompose aussi en une suite d'impulsions d'échelons $\pm(k'-1)(\tau/2\overline{N})$, superposée au terme constant $k'-1$. Nous la représenterons par $k'-1+(\widehat{k'-1})$, où $(\widehat{k'-1})$ est la partie aléatoire. De même les fluctuations de Q seront obtenues en remplaçant le coefficient c de la loi moyenne par la fonction aléatoire $c+(\widehat{c})$ de la figure 2, et l'on posera dans la suite $(\widehat{k-1})=(\widehat{k'-1})+(\widehat{c})$. Les équations (3) sont ainsi remplacées par des équations du type de Hill, mais à coefficients aléatoires.

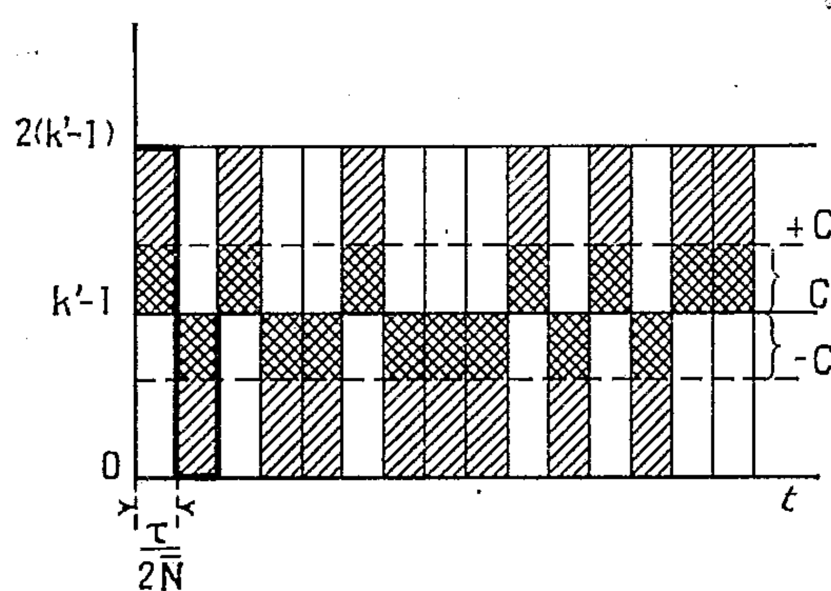


Fig. 1.

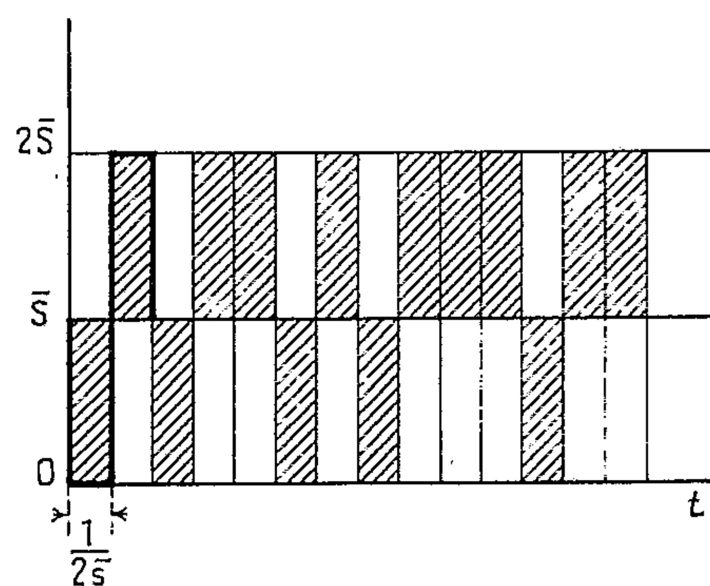


Fig. 2.

3. *Modèle radioélectrique.* — L'élimination de Q entre les lois moyennes (3) donne

$$\frac{d^2N}{dt^2}+\left(\frac{1-k'}{\tau}+a\right)\frac{dN}{dt}+\frac{a}{\tau}(1-k)N=aS+\frac{dS}{dt}. \tag{4}$$

On remplacera les coefficients $k'-1$ et $k-1$ par les fonctions aléatoires $k'-1+(\widehat{k'-1})$ et $k-1+(\widehat{k-1})$. Faisant passer les termes de bruit au second membre, on obtient

$$\frac{d^2N}{dt^2}+\left(\frac{1-k'}{\tau}+a\right)\frac{dN}{dt}+\frac{a}{\tau}(1-k)N=aS+\frac{dS}{dt}+\frac{dt}{d}\frac{(\widehat{k'-1})}{\tau}N+\frac{a}{\tau}(\widehat{k-1})N.$$

Le premier membre définit deux constantes de temps dont les ordres de grandeur sont très différents en pratique. Il en résulte deux types de fluctuations : des fluctuations lentes δN_1 et des fluctuations rapides δN_2. On obtiendra les premières en négligeant le terme d^2N/dt^2 du premier membre, et le terme de bruit en $d/dt\,(\widehat{k'-1/\tau})\,N$ du second membre, tandis que dS/dt est lui-même négligeable par suite de la faible largeur de bande limitée par le premier membre. De même, les fluctuations rapides à large bande de fréquences seraient obtenus en considérant que les termes d^2N/dt^2 et dN/dt du premier membre sont prépondérants, ainsi

que les termes $d/dt\,(\widetilde{k' - 1/\tau})\,\mathrm{N}$ et $d\mathrm{S}/dt$ du second, ce qui permet d'intégrer une fois l'équation. Enfin, une méthode de perturbation conduit aux équations suivantes :

$$\left(\frac{1-k'}{\tau}+a\right)\frac{d\,\delta\mathrm{N}_1}{dt}+\frac{a}{\tau}(1-k)\,\delta\mathrm{N}_1=\frac{\overline{\mathrm{N}}}{\tau}\,a(\widetilde{k-1})+a\,\delta\mathrm{S}(t),$$

$$\frac{d\,\delta\mathrm{N}_2}{dt}+\left(\frac{1-k'}{\tau}+a\right)\delta\mathrm{N}_2=\frac{\overline{\mathrm{N}}}{\tau}(\widetilde{k'-1})+\delta\mathrm{S}(t).$$

On reconnaît les équations de deux circuits radioélectriques très simples, à résistance et capacité, de constantes de temps différentes, excités chacun par un bruit. On leur appliquera les méthodes classiques, par exemple on utilisera les théorèmes de Campbell. Le calcul des carrés moyens des fluctuations donne

$$\overline{(\delta\mathrm{N}_1)^2}=\frac{a\tau}{2(1-k)(1-k'+a\tau)}\left[(k-1)^2\overline{\mathrm{N}}+\overline{\mathrm{S}}\tau\right],$$

$$\overline{(\delta\mathrm{N}_2)^2}=\frac{1}{2(1-k'+a\tau)}\left[(k'-1)^2\overline{\mathrm{N}}+\overline{\mathrm{S}}\tau\right]\simeq\frac{1-k}{2(1-k)(1-k'+a\tau)}\left[(k-1)^2\overline{\mathrm{N}}+\overline{\mathrm{S}}\tau\right].$$

Ces résultats sont en accord avec ceux qu'on obtient au moyen de la fonction caractéristique [1], mais cette méthode a l'avantage de conduire à un modèle simple, d'où l'on peut déduire directement le spectre de fréquences du bruit.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

[1] E. D. Courant et P. R. Wallace, *Phys. Rev.*, 72, n° 11, 1947, p. 1038-1048; V. Raievski, *Fluctuations statistiques du nombre de neutrons dans une pile*, Rapport C. E. A. n° 917, 1958.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Quelques aspects nouveaux sur les relations entre structure et propriétés électrochimiques dans les sels fondus.* Note de MM. **Maurice Abraham** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

La structure lacunaire de nombreux sels fondus permet de définir un taux de lacunes en relation avec l'entropie de fusion. En admettant qu'un électron puisse être piégé par une lacune anionique, on définit également un taux électronique en relation avec le taux de lacunes sur la base de la statistique de Fermi-Dirac.

Dans un premier travail [1] nous avons utilisé les conceptions actuelles sur la structure des électrolytes en fusion, considérant en particulier que la fusion est liée, selon Jo'm Bockris [2], par exemple, à un accroissement de lacunes dans le réseau cristal solide. Cet auteur utilise en particulier la notion de lacune pour étudier la conductibilité de sels fondus [3].

Nous avons alors appliqué la symbolique de Rees aux sels fondus et représenté le phénomène de fusion par l'équation



$$(A^-C^+)_n,\ \square_{2n} + m\,\square \rightleftharpoons (A^-C^+)_n,\ \square_{2n+m},$$

A^-, C^+ désignant les ions d'un électrolyte binaire et $\square$ un site lacunaire. Le taux de lacunes à la fusion peut se définir alors par $\theta = m/(2n + m)$. L'application de la notion classique d'entropie de mélange permet d'établir une relation de première approximation entre le taux de lacunes à la fusion et l'entropie de fusion d'un électrolyte binaire.

La formule classique d'entropie de mélange est

$$\Delta S = -R[x \operatorname{Log} x + (1-x)\operatorname{Log}(1-x)],$$

x et $1-x$ étant les fractions de particules différentes.

La contribution due à la discernabilité entre sites occupés et inoccupés est

$$\Delta S_1 = -R[\theta \operatorname{Log}\theta + (1-\theta)\operatorname{Log}(1-\theta)]$$

et la contribution due à la discernabilité entre sites anioniques et cationiques (occupés ou non) est

$$\Delta S_2 = -R[0,5 \operatorname{Log} 0,5 + 0,5 \operatorname{Log} 0,5] = R \operatorname{Log} 2, \qquad \text{car ici} \quad x = 1 - x = 0,5.$$

L'entropie moyenne ramenée à un anion ou cation est alors $[\Delta s_1 + \Delta s_2]/(1-\theta)$. La molécule étant biatomique, l'entropie molaire de fusion est

$$\Delta S = 2\frac{\Delta S_1 + \Delta S_2}{1-\theta} = -\frac{2R}{1-\theta}[\theta \operatorname{Log}\theta + (1-\theta)\operatorname{Log}(1-\theta) - \operatorname{Log} 2] = f(\theta).$$

Si l'on admet que le taux de lacunes à la fusion correspond sensiblement à l'augmentation de volume à la fusion, on peut calculer $\Delta S = f(\theta)$, à

partir de mesures dilatométriques et comparer les valeurs ainsi trouvées avec celles résultant de mesures calorimétriques. Nous avons utilisé les mesures dilatométriques de Bockris et ses collaborateurs [4] et les données thermiques des tables de constantes classiques. On trouve pour KCl et NaCl respectivement 5,5 et 6 cal/mole/degré à partir de la relation $\Delta S = f(\theta)$. Les mesures thermiques donnent respectivement 5,3 et 6,7. Une méthode plus rigoureuse doit faire intervenir les niveaux énergétiques associés aux sites occupés ou lacunaires dans une statistique de type Fermi-Dirac. L'emploi de cette statistique se justifie en effet par le fait qu'un site ne pouvant être occupé que par zéro ou une particule, on voit apparaître une sorte d'extension du principe d'exclusion de Pauli. De plus, en admettant qu'un électron puisse être piégé par une lacune anionique (phénomène analogue à celui de la formation de centres F), on peut définir un taux électronique $\lambda = N/n$, N désignant le nombre d'électrons lacunaires et n le nombre total de particules A et A^-. Or, précisément, la statistique de Fermi-Dirac permet d'établir une relation entre θ et λ :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \lambda + \frac{\lambda^2}{1-\lambda} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right),$$

E_1 étant l'énergie d'un électron relié normalement à un anion A^- et E_2 l'énergie d'un électron piégé.

L'existence d'un taux électronique permet en particulier d'expliquer des cas de baisse de rendements faradiques dans les électrolyses à haute température qu'on serait tenté d'attribuer à l'apparition de valence anormales. En effet, si : x I est la fraction de courant résultant du mouvement des électrons piégés par les lacunes, $(1 - x)$ I la fraction de courant ionique, p la masse de métal effectivement déposée en une seconde, P la masse de métal qui serait déposée si tout le courant était ionique, n la valence du métal, F le Faraday, M la masse atomique du métal, dans l'hypothèse d'existence d'un courant électronique, nous aurons

$$p = \frac{M(1-x)I}{nF} \quad \text{et} \quad P = \frac{MI}{nF};$$

d'où

$$\frac{p}{P} = 1 - x < 1.$$

Or, dans l'hypothèse d'apparition d'une valence supérieure du métal, nous aurons

$$p = \frac{MI}{(n + \Delta n) F}, \quad \text{avec} \quad \Delta n > 0 \quad \text{et} \quad P = \frac{MI}{nF};$$

d'où

$$\frac{p}{P} = \frac{n}{n + \Delta n} < 1.$$

On voit que les deux hypothèses différentes sont compatibles avec l'observation expérimentale de

$$\frac{p}{P} < 1.$$

Dans ce premier travail, nous avons volontairement simplifié les hypothèses, étant donné la complexité des problèmes, mais nous verrons ultérieurement comment on peut améliorer ces premiers résultats en précisant mieux certaines des notions de base.

(1) Revue *Silicates industriels* (sous presse); *Les Études des composés siliceux*, S. A. Édition, Bruxelles.

(2) Jo'M Bockris, *Modern aspects of Electrochemistry*, Butterworths Scientific Publications, London, 1959.

(3) Jo'M Bockris, E. H. Crook, H. Bloom et N. E. Richards, *Proc. Roy. Soc.*, 255, 1960, p. 558-578.

(4) Jo'M Bockris, A. Pilla et J. L. Barton, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 507-508.

(*Laboratoire de Chimie-Physique du Corps solide, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Calcul de l'épaisseur de la double couche en milieu hydrocarbure.* Note de M. **Jean Briant**, présentée par M. Paul Pascal.

A partir de mesures d'électroosmose réalisées avec des cellules en U à membrane de verre fritté de dimensions de pores différentes, en faisant l'hypothèse simple d'une « double couche de Perrin », l'épaisseur de la double couche en milieu hydrocarbure est calculée.

Dans une précédente Note, nous avons présenté des résultats d'électroosmose obtenus avec des solutions d'organosel en milieu hydrocarbure (dioctylsulfosuccinate d'aluminium dans du pétrole lampant) dans deux cellules en U dont les membranes de verre fritté avaient des pores de dimensions différentes. Nous avions appelé h_1 et h_2 les dénivellations atteintes dans chaque cellule à l'équilibre entre les branches de la cellule, et nous avions constaté que le rapport h_2/h_1 allait en augmentant à mesure qu'augmentait la concentration en organosel.

Nous considérons le diaphragme comme constitué d'un faisceau de capillaires de rayon R.

Nous admettons que le phénomène d'électroosmose est dû à une double couche électrique suivant l'image de J. Perrin [1]. L'une des couches, fixée à la paroi, étant ici constituée par des ions absorbés, l'autre couche mobile étant constituée par des ions de signe contraire, répartis sur une couche uniforme de densité σ située à une distance e de la paroi du capillaire.

La force exercée par unité de surface sur la couche mobile de densité a donc pour valeur $\vec{F} = \sigma\vec{E}$. On pose $R' = R - e$.

Du point de vue hydrodynamique nous admettons les hypothèses habituellement admises dans l'établissement de la loi de Poiseuille; nous admettons en outre que la viscosité ne se trouve pas modifiée dans la double couche.

Pour l'établissement des équations nous considérons un élément annulaire compris entre les rayons r et $r + dr$ et deux sections droites distantes de dx. Nous appelons u la vitesse de cet élément, x l'abscisse prise sur un axe parallèle au capillaire.

Les forces s'exerçant sur cet élément en dehors de la couche sont :

les forces de pression :

$$2\pi r\,dr\,dp;$$

les forces de viscosité :

$$-2\pi\eta r\frac{du}{dr}dx + 2\pi\eta\left[r\frac{du}{dr} + \left(dr\frac{du}{dr}\right)\right]dx = 2\pi\eta\frac{d}{dr}\left(r\frac{du}{dr}\right)dr\,dx.$$

En régime permanent la somme de ces forces est nulle et l'intégration donne

$$\frac{du}{dr} = -\frac{Pr}{2\eta L} + \frac{b}{r}; \qquad u = -\frac{Pr^2}{2\eta L} + b \operatorname{Log} r + C,$$

où L, longueur du capillaire; P, la différence de pression entre ses extrémités.

a. Soit u' la vitesse pour $r < R'$,

$$\text{pour } r = 0 : \quad \frac{du}{dr} = 0, \qquad \text{d'ou} \qquad \frac{du}{dr} = -\frac{Pr}{2\eta L}.$$

b. Appelons u la vitesse pour $R' < r < R$.

En régime permanent les forces agissant sur la couche électrique sont nulles

$$-\eta\frac{du}{dr} + \eta\frac{du}{dr} + Er = 0,$$

d'où

$$\frac{du}{dr} = -\frac{Pr}{2\eta L} - \frac{E\sigma R'}{\eta r}.$$

Une nouvelle intégration donnera, compte tenu des conditions aux limites ($u = 0$ pour $r = R$)

$$u' = \frac{P}{4\eta L}(R^2 - r^2) + \frac{E\sigma R'}{\eta}\operatorname{Log}\frac{R}{R'},$$

$$u = \frac{P}{4\eta L}(R^2 - r^2) + \frac{E\sigma R'}{\eta}\operatorname{Log}\frac{R}{r}.$$

Le débit dans le capillaire est

$$Q = \int_0^{R'} 2\pi u' r\,dr + \int_{R'}^{R} 2\pi u r\,dr = \frac{\pi P R^4}{8\eta L} + \frac{\pi E\sigma R'}{2\eta}(R^2 - R'^2).$$

Le débit est la somme du « reflux Poiseuille » $\pi PR^4/8\eta L$ et du débit par électroosmose $(\pi E\sigma R'/2\eta)(R^2 - R'^2)$.

Pour $R \neq R'$ on retrouvera l'équation classique.

Pour $R \neq R'$ il vient à l'équilibre où $Q = 0$,

$$KPe = Khe = \frac{E\sigma(R-e)[R^2 - (R-e)^2]}{R^4},$$

$$he = K_1\frac{e}{R^4}(2R^2 - 3eR + e^2).$$

La hauteur d'équilibre n'est plus proportionnelle à $1/R^2$.

Considérons deux capillaires de rayon R_1 et R_2, de même nature, admettons que tous les autres facteurs (σ, e, E) y soient les mêmes. Le rapport des hauteurs d'équilibre y sera

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{R_1^4}{R_2^4}\,\frac{2R_2^2 - 3eR_2 + e^2}{2R_1^2 - 3eR_1 + e^2}.$$

La détermination de R_1 et R_2 a été faite comme suit : la valeur $R_2/R_1 = 3,7$ est basée sur des résultats d'électroosmose à forte concentration où l'on admet l'égalité $h_2/h_1 = R_1^2/R_2^2$. On admet pour R_1 la valeur moyenne de 15 μ donnée par le fabricant et vérifiée sur un autre verre fritté du même type par une technique d'injection du mercure.

On admet donc

$$R_1 = 15\,\mu, \qquad R_2 = 4\,\mu.$$

Avec ces nombres, les résultats exposés dans la précédente Note donnent le tableau suivant :

Concentration sel d'alum. (% en poids).	0,004.	0,012.	0,019.	0,04.	0,134.	0,21.	0,33.	0,58.	0,8.	1,15.	3,71.	11,4.
$\frac{h_2}{h_2}$....	2,2	2,5	3,8	4,7	6,6	7,2	7,5	8,2	8,3	8,8	9,5	10,4
$e(\mu)$..	3,3	3,1	2,8	2,5	2,2	1,8	1,7	1,55	1,52	1,4	1,2	0,88

Les hypothèses faites pour arriver à ces résultats sont évidemment un peu simplistes, la double couche n'a pas cet aspect simple qu'on lui a donné. Il n'en reste pas moins que l'explication donnée au fait observé, semble valable d'une manière qualitative. La valeur absolue de l'épaisseur déterminée est discutable, mais son ordre de grandeur est sans doute valable, et son évolution, établie par cette équation (diminution quand la concentration augmente) est vraisemblable.

(1) J. PERRIN, *J. Chim. Phys.*, 2, 1904, p. 601.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

POLAROGRAPHIE. — *Étude polarographique de quelques cyclohexanones α-chlorées.* Note de M. **Dang-Quoc-Quan**, présentée par M. Paul Pascal.

La chloro-2 cyclohexanone et la dichloro-2.2 cyclohexanone, ainsi que les isomères 2.6 cis et trans ont été étudiés dans l'eau, dans le dioxanne 75 % et dans le diméthylformamide (DMF). Les polarogrammes indiquent une hydration du groupe carbonyle, dans l'ordre trans > cis > gem > monochlorée.

La polarographie de la chloro-2 cyclohexanone a fait l'objet d'une étude sommaire par Pariaud et Perruche en 1954 [1], [10] et d'un examen plus attentif par Elving et Van Atta en 1956 [2]. Dans le cadre d'une étude plus complète sur les cyclanones chlorées nous avons été amenés à compléter ces observations et à les étendre à quelques cyclohexanones dichlorées isomères [3], [4].

En milieu aqueux, nous avons exploré le domaine des pH entre 6 et 9,5. Nos valeurs de $E_{1/2}$ et $I = i_L/C\, m^{2/3}\, t^{1/6}$ sont assez proches de celles d'Elving. Nous confirmons également l'allure de diffusion des vagues, lorsqu'on fait varier la hauteur de la colonne de mercure h. Mais nous sommes en désaccord sur le coefficient thermique. Entre 0 et 25° les valeurs trouvées, 5 à 8 % par degré, nous obligent à conclure à l'existence d'une part cinétique dans le courant polarographique. La chlorocétone doit être sensiblement hydratée, comme on l'a prouvé pour les aldéhydes halogénés [5], [6]. Nous en voyons une confirmation dans l'étude spectrographique. L'intensité de la bande ultraviolette est faible ($\varepsilon = 11$ dans l'eau contre les valeurs d'environ 30 à 40 dans les solvants non aqueux). Comme pour les aldéhydes halogénés, on observe une augmentation de I avec le pH (I est extrapolé au temps zéro). On peut admettre que la déshydratation est catalysée par les ions OH^- [5], [7], [8]. En passant à un milieu non tamponné, I augmente aussi, grâce à la formation locale d'ions OH^- au contact de la cathode [9].

L'application de l'équation d'Ilkovic en milieu aqueux donnerait une valeur trop faible du nombre n de faradays. Ce n'est pas la loi de Stokes relative au coefficient de viscosité qui est en défaut, puisque nous trouvons bien une valeur voisine de $n = 2$ lorsque le milieu n'est plus suffisamment hydratant, comme dans le dioxanne à 75 %. Dans ce solvant le coefficient thermique tombe à 1-2 %. Il s'agit donc ici d'une vraie vague de diffusion.

Nous confirmons également que la réduction se localise sur l'halogène. Une électrolyse à potentiel contrôlé avec du perchlorate comme sel de fond a permis de mettre en évidence la libération d'un ion chlore par molécule, et la formation de cyclohexanone. D'ailleurs en milieu eau-dioxanne avec un sel d'ammonium quaternaire comme sel de fond, on obtient une deuxième vague au même potentiel que celle de la cyclohexanone.

Quant aux dichlorocyclohexanones [3], [4], leur polarographie est inconnue si l'on excepte une mesure isolée de Pariaud sur un produit non défini [10]. Comme on s'y attend, la réduction devient sensiblement plus facile; l'isomère géminé, le plus réductible, a sa première vague à — 0,25 V/SCE dans l'eau.

En milieu aqueux, dans les trois cas, le caractère cinétique est nettement accentué. La valeur de I est considérablement plus faible que pour la cétone monochlorée. Le coefficient thermique est proche de 20 % par degré. C'est l'isomère trans qui présente la plus faible valeur de I, laquelle est indépendante de *h*. Les dichlorocétones doivent être plus fortement hydratées que la monochloro. En effet le coefficient d'extinction dans l'eau pour l'ultraviolet est très faible, surtout pour l'isomère trans ($\varepsilon < 2$ dans l'eau, contre 50 à 60 dans des solvants non aqueux).

Les mesures dans le dioxanne à 75 % confirment cette hypothèse. I augmente, au lieu de diminuer par rapport à l'eau, comme l'exigerait la loi de viscosité. Elle reste particulièrement faible pour l'isomère trans, qui conserve seul une allure purement cinétique.

Nous nous attendions à ce que chaque isomère dichloré donne dans ce dernier milieu deux vagues, chacune de 2 F, correspondant à la réduction successive des deux atomes de chlore, la première réduction devant aboutir à la monochlorocyclohexanone, la deuxième vague serait la même pour les trois isomères. Nous trouvons bien dans chaque cas, deux vagues d'intensité sensiblement égale; la hauteur de chaque vague correspond à environ 2 F, sauf pour l'isomère trans, où elle est notablement plus faible. Une électrolyse à potentiel contrôlé nous a permis de vérifier la libération de deux ions chlore par molécule de dichlorocétone. Cependant la deuxième vague ne se produit pas au même potentiel pour les trois isomères, ce qui nous laisse un doute sur le mécanisme chimique de la réduction.

Enfin nous avons répété les polarogrammes en milieu anhydre, dans le diméthylformamide [11]. Les courbes sont fortement atypiques, les vagues sont souvent très étalées, de sorte que les potentiels de demi-vague sont alors mal définis. On retrouve l'ordre de facilité des réductions : les isomères géométriques, dont les polarogrammes sont cette fois, sinon identiques, du moins extrêmement voisins, sont plus réductibles que le dérivé monochloré, mais nettement moins que le géminé. Les coefficients de température sont voisins de 1 %. Dans tous les cas, le polarogramme est dédoublé en deux vagues correspondant chacune à environ 1 F. Les phénomènes chimiques ne peuvent pas encore s'interpréter clairement avec les données actuelles.

Du point de vue chimique, il faut conclure que nos cyclanones chlorées possèdent une tendance très sensible à s'hydrater, et que la différence entre les isomères cis et trans tient à leur hydratation plus qu'à leur facilité propre de réduction.

	Eau.			Dioxanne 75 %. Eau-LiCl 0,1 N.		D. M. F. $(Et_4N)I$ 0,05 N.	
	pH.	E V/SCE.	I.	E V/SCE.	I.	E V/SCE.	I.
Monochloro...	6	1,06	1,50				
	7	1,07	1,63				
	8	1,04	1,78				
	9,35	1,06	1,93				
	KCl 0,1 N	1,10	1,98				
	KCl 1,0 N	1,04	2,86				
				1,48	2,6	1,67	1,84
						1,91	1,63
Dichloro :							
Cis.........	7	0,89	0,91	1,30	1,99	1,32	1,59
				1,71	2,03	1,72	1,66
Trans.......	7	0,74	0,42	1,40	1,38	1,32	1,49
				1,67	1,34	1,72	1,74
Gem........	7	0,25	0,66	1,07	1,94	0,95	2,20
		1,20	0,36	1,56	1,70	1,82	0,98

Paramètres polarographiques : T = 25° C, C = 2 mM/l.

Tampons : pH 6, 7, 8 : KH_2PO_4 0,05 M + NaOH;

pH 9,35 : NH_4Cl 0,5 M + NH_4OH.

Dans l'eau et dans le D. M. F. pas de suppresseur; dans le dioxanne-eau : méthylcellulose $2,5.10^{-3}$.

I en unités habituelles, suivant Kolthoff et Lingane.

(1) J. C. PARIAUD et C. PERRUCHE, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1514.

(2) J. P. ELVING et R. E. VAN ATTA, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 676.

(3) A. KIRRMANN, M. VILKAS et DANG-QUOC-QUAN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 418.

(4) DANG-QUOC-QUAN, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 426.

(5) KIRRMANN et P. FEDERLIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 944.

(6) P. FEDERLIN, *ibid.*, 1958, p. 949.

(7) K. VESELY et R. BRDICKA, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 12, 1947, p. 313.

(8) R. BIEBER et G. TRUMPLER, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 706.

(9) A. KIRRMANN, *Industrie chimique belge*, 21, 1956, p. 895.

(11) J. C. PARIAUD et C. PERRUCHE, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 185.

(10) P. H. GIVEN et M. E. PEOVER, *P. V. du IIe Congrès internat. de Polarographie*, Cambridge, 1958.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,*
24, *rue Lhomond, Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Augmentation transitoire de frottement intérieur au cours de la précipitation isotherme du carbone dans un alliage fer-carbone.* Note (*) de M. **Gaston Collette**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'évolution, en fonction du temps, du frottement intérieur d'un alliage fer-carbone au cours de la précipitation isotherme du carbone, consécutive à une mise en solution dans le domaine α suivie d'une trempe à l'eau, a permis de mettre en évidence une augmentation transitoire de frottement intérieur.

Dans le but d'étudier, par frottement intérieur, l'influence du molybdène sur la cinétique de la précipitation du carbone dans le fer α, nous avons préalablement déterminé la cinétique de la précipitation du carbone dans un alliage fer-carbone à basse teneur en carbone. Les éprouvettes utilisées se présentaient sous la forme de lames métalliques de dimensions suivantes : $70 \times 11 \times 0{,}7$ mm. Le métal avait la composition initiale suivante : C, 0,0092 % ; Si, 0,024 % ; P, 0,003 % ; S, 0,005 % ; O_2, 0,003 % ; Mn, 0,0004 %.

Le frottement intérieur a été mesuré à l'aide d'un hystérésimètre composé décrit dans une Note précédente [1]. Les mesures ont été effectuées dans tous les cas à 27,5° C avec une période d'oscillations forcées de l'éprouvette égale à $4{,}640 \pm 0{,}01$ S, ce qui correspondait aux conditions du pic du carbone dans le fer α. Les traitements thermiques ont été faits sur des éprouvettes mises en ampoules de silice scellées sous vide. La première expérience a été faite sur une éprouvette recuite 15 h à 750° C et trempée ensuite à l'eau glacée. La figure 1 présente l'évolution du frottement intérieur de l'éprouvette en fonction du temps. On distingue une baisse du frottement intérieur, relativement rapide étant donné la température peu élevée (27,5° C) à laquelle ont été faites les mesures, puis au bout de 3 h 30 mn une augmentation brutale du frottement intérieur suivie à nouveau d'une diminution lente de celui-ci.

Une deuxième expérience a été faite sur une éprouvette ayant subi, avant la trempe à l'eau glacée, le traitement thermique suivant : recuit de 15 h à 750° C, puis refroidissement jusqu'à 625° C et maintien de 24 h à cette température. Le graphique de la figure 2 montre que l'évolution du frottement intérieur, en fonction du temps, de l'éprouvette a une allure analogue à celle observée au cours de la première expérience. Toutefois la remontée transitoire du frottement intérieur a une amplitude beaucoup moins grande que dans la première expérience.

Une troisième expérience a été faite sur une éprouvette ayant subi, avant la trempe à l'eau glacée, le traitement thermique suivant : recuit de 15 h à 750° C puis refroidissement jusqu'à 600° C et maintien de 24 h à 600° C. Nous avons choisi 600° C car, à cette température, la limite de solubilité du carbone dans la ferrite est égale, d'après Fast [2], à 0,0092 %,

valeur précisément égale à la teneur en carbone des éprouvettes utilisées. La courbe du frottement intérieur en fonction du temps ne présente plus, cette fois, une remontée transitoire mais un palier d'une durée totale de 6 h.

Une quatrième expérience a été faite sur une éprouvette ayant subi avant la trempe à l'eau glacée le traitement thermique suivant : recuit

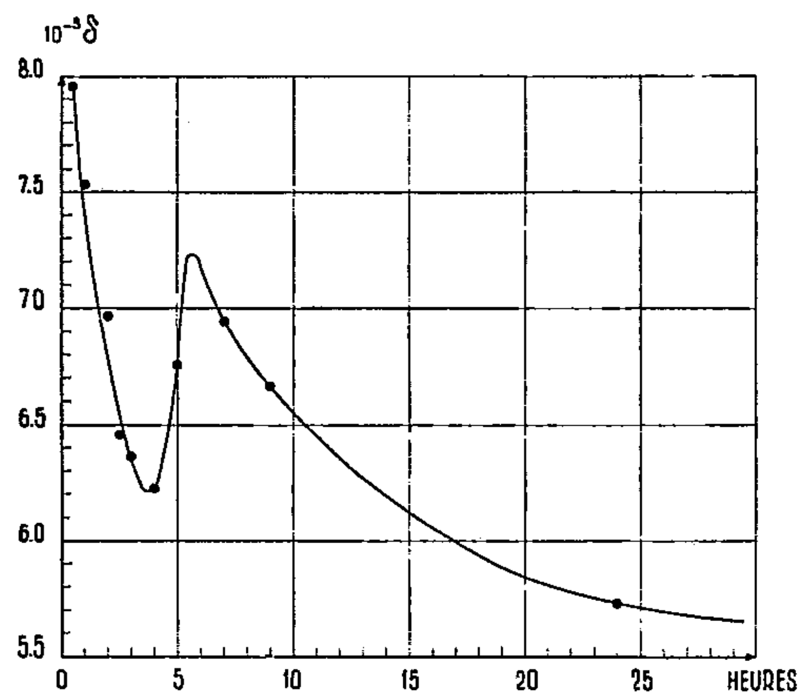


Fig. 1.

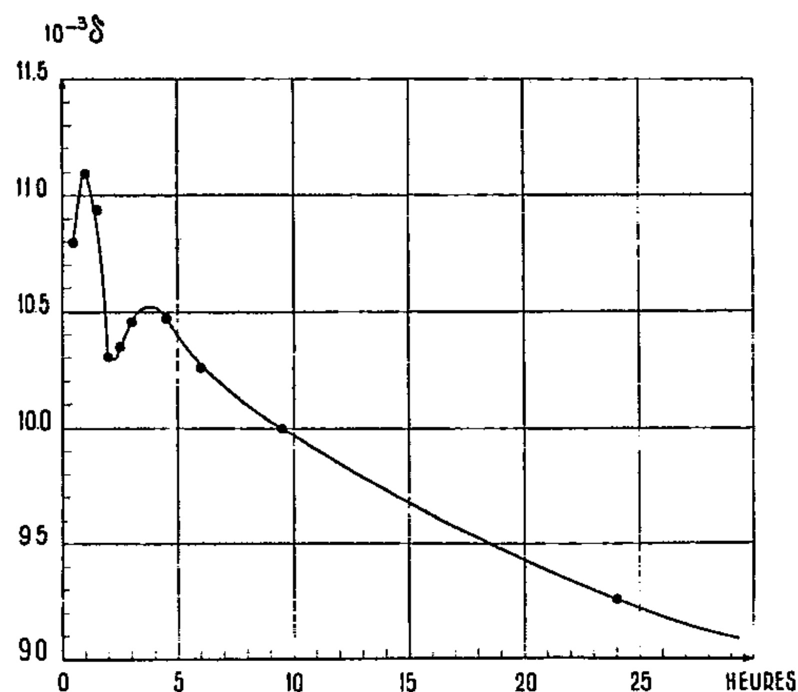


Fig. 2.

Fig. 1. — Fe-C C = 0,0092 %. 15 h à 750° C sous vide + trempe eau glacée. Essais à 27,5° C.

Fig. 2. — Fe-C C = 0,0092 %.
15 h à 750° C sous vide + 24 h à 625° C sous vide + trempe eau glacée. Essais à 27,5° C.

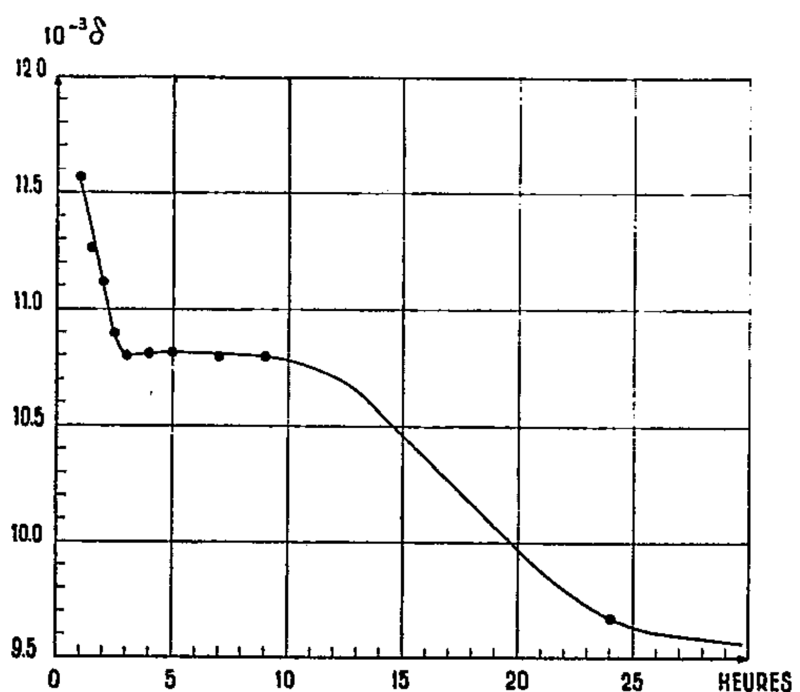


Fig. 3.

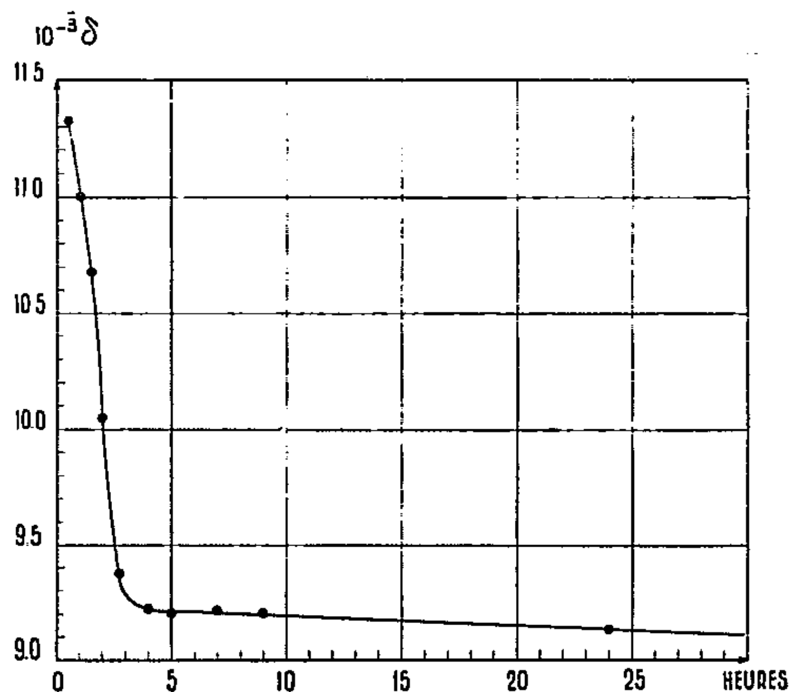


Fig. 4.

Fig. 3. — Fe-C C = 0,0092 %.
15 h à 750° C sous vide + 24 h à 600° C sous vide + trempe eau glacée. Essais à 27,5° C.

Fig. 4. — Fe-C C = 0,0092 %.
15 h à 750° C sous vide + 24 h à 575° C sous vide + trempe eau glacée. Essais à 27,5° C.

de 15 h à 750° C puis refroidissement jusqu'à 575° C et maintien de 24 h à 575° C, c'est-à-dire à une température où une partie seulement du carbone peut être mise en solution. Le graphique de la figure 4 montre que le frottement intérieur décroît très régulièrement en fonction du temps et que la courbe ne présente ni remontée transitoire ni palier.

On voit ainsi l'influence considérable de la température de recuit précédant la trempe sur la cinétique de la précipitation isotherme du carbone dans le fer α.

L'examen des courbes des figures 1, 2 et 3 suggère que, lorsque la trempe est effectuée à partir d'une température supérieure à 600° C, il se forme successivement, par précipitation du carbone, une phase métastable dispersée qui se redissout tandis qu'apparaît la phase stable (cémentite). L'augmentation transitoire de frottement intérieur correspondrait alors au moment où les précipités de la phase métastable atteindraient une taille subcritique. Par contre, lorsque la trempe est effectuée à partir d'une température inférieure à 600° C, la courbe de la figure 4 montre qu'il précipite une seule phase, ce qui est à attendre puisque, avant la trempe, il existait des germes de cémentite dans la ferrite.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) G. Collette, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2756.

(2) J. D. Fast, *Revue Technique Philips*, 13, décembre 1951, p. 173.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'observation, par figures de Bitter, des domaines élémentaires d'échantillons de fer de différentes puretés.* Note (*) de MM. **Francis Dabosi** et **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans cette Note, nous présentons quelques observations des domaines de Weiss d'échantillons de fer de différentes puretés. Nous avons utilisé la méthode des figures de Bitter. Cette étude porte essentiellement sur le fer électrolytique et sur le fer préparé par la méthode de la zone fondue (1).

Les éprouvettes, sous forme de plaquettes rectangulaires (40×7 mm) ont une épaisseur de 0,2 mm. Dans certains cas, les études ont été faites sur des cristaux de grandes dimensions préparés suivant une technique précédemment décrite (2). La désaimantation préalable est réalisée par application d'un champ alternatif d'amplitude décroissante, l'échantillon faisant partie d'un circuit magnétique fermé.

Les observations se rapportent à la comparaison des figures de Bitter sur des cristaux de dimensions et d'orientation aussi voisines que possible. L'orientation approximative a été rapidement définie par la forme des figures de corrosion développées sur l'échantillon poli électrolytiquement (3). Nous avons étudié plus particulièrement les figures de Bitter sur des cristaux dont un plan (100) est confondu ou très proche de la surface de l'éprouvette. Nous disposions de fer Armco brut, de fer Armco purifié par recuit dans l'hydrogène, de fer électrolytique et de fer de zone fondue. Nous constatons que les parois de Bloch, parfaitement régulières dans le cas du métal de plus haute pureté, sont moins bien définies ou même difficilement observables dans le métal moins pur et se révèlent beaucoup plus lentement.

Par ailleurs, à grosseur de grain égale, les domaines principaux sont nettement plus grands dans le cas du fer de zone fondue.

Les figures 1 et 2 résument les résultats observés. On constate que la largeur D des domaines est de l'ordre de 120 μ pour le fer électrolytique (*fig.* 1) alors qu'elle atteint 170 μ avec le fer de zone fondue (*fig.* 2). Ces observations ont été faites sur des grains ayant une surface de 4 mm² environ. Sur les cristaux de plus grandes dimensions, 1 cm² par exemple, la largeur des domaines observés sur le fer de zone fondue est de 300 à 400 μ environ. Pour le fer électrolytique, dans les mêmes conditions, leur largeur excède rarement 250 μ.

La figure 3 montre les figures de Bitter observées sur un cristal de fer de zone fondue dont l'orientation (100) est mise en évidence par les figures de corrosion.

Si l'on étudie les mêmes figures sur des cristaux de petites dimensions, 0,2 mm² environ, on observe dans le cas du fer de zone fondue un petit nombre de domaines d'une largeur moyenne de 150 μ, comme l'indique

la figure 4. L'examen de ce cristal sur l'autre face de l'éprouvette, dont l'épaisseur est de 100 μ, montre exactement la même structure. Cette valeur de 150 μ a été confirmée par des mesures de perméabilité magnétique en courant alternatif, en fonction de la fréquence et par la détermination de l'anomalie σ_a/σ de la résistivité électrique sur le même échantillon ([1]).

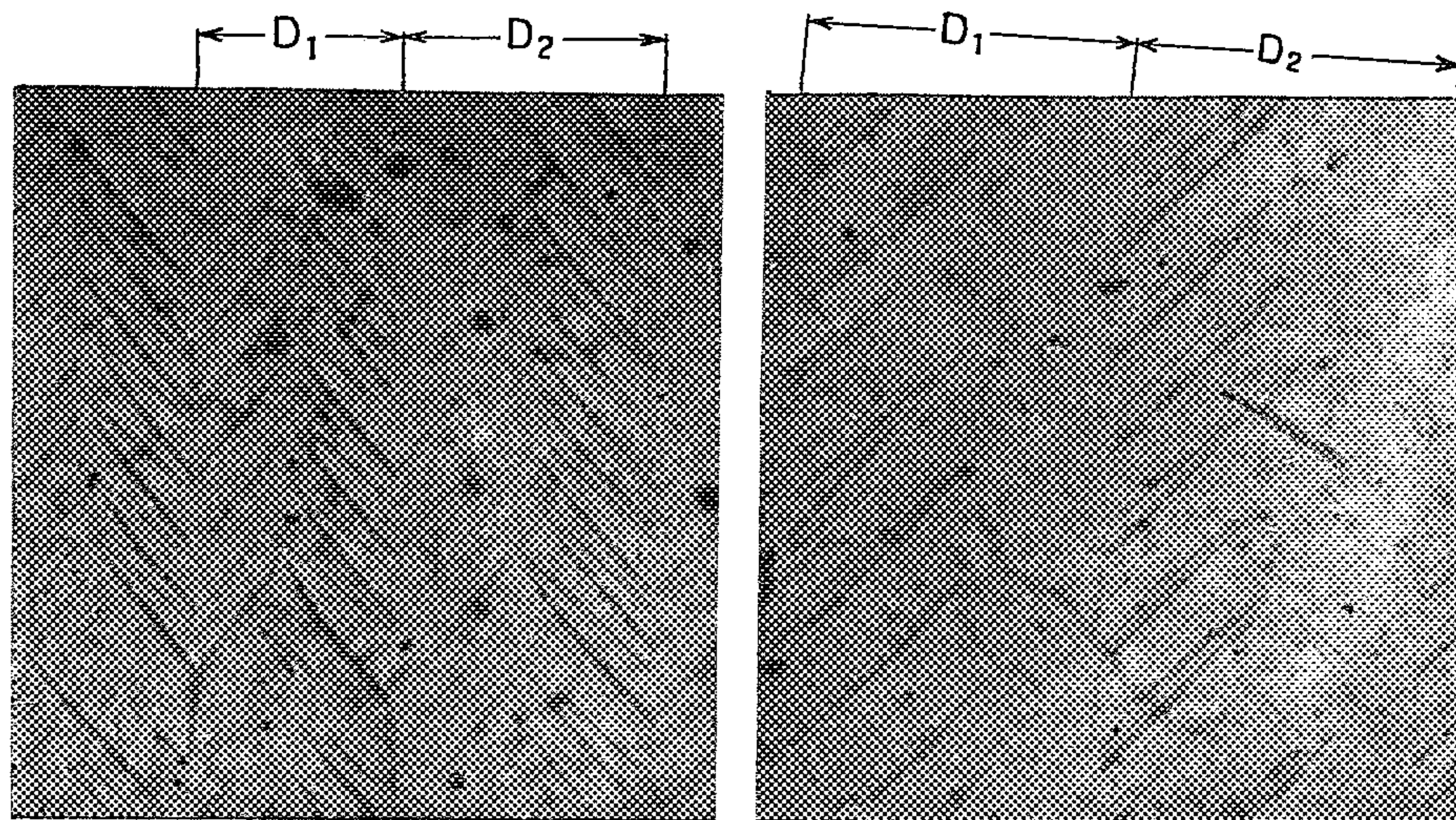


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Fer électrolytique (G × 165).
Noter la largeur variable des domaines principaux ($D_1 = D_2$).
Fig. 2. — Fer de zone fondue (G × 165).
Noter la largeur sensiblement constante des domaines principaux ($D_1 \neq D_2$).

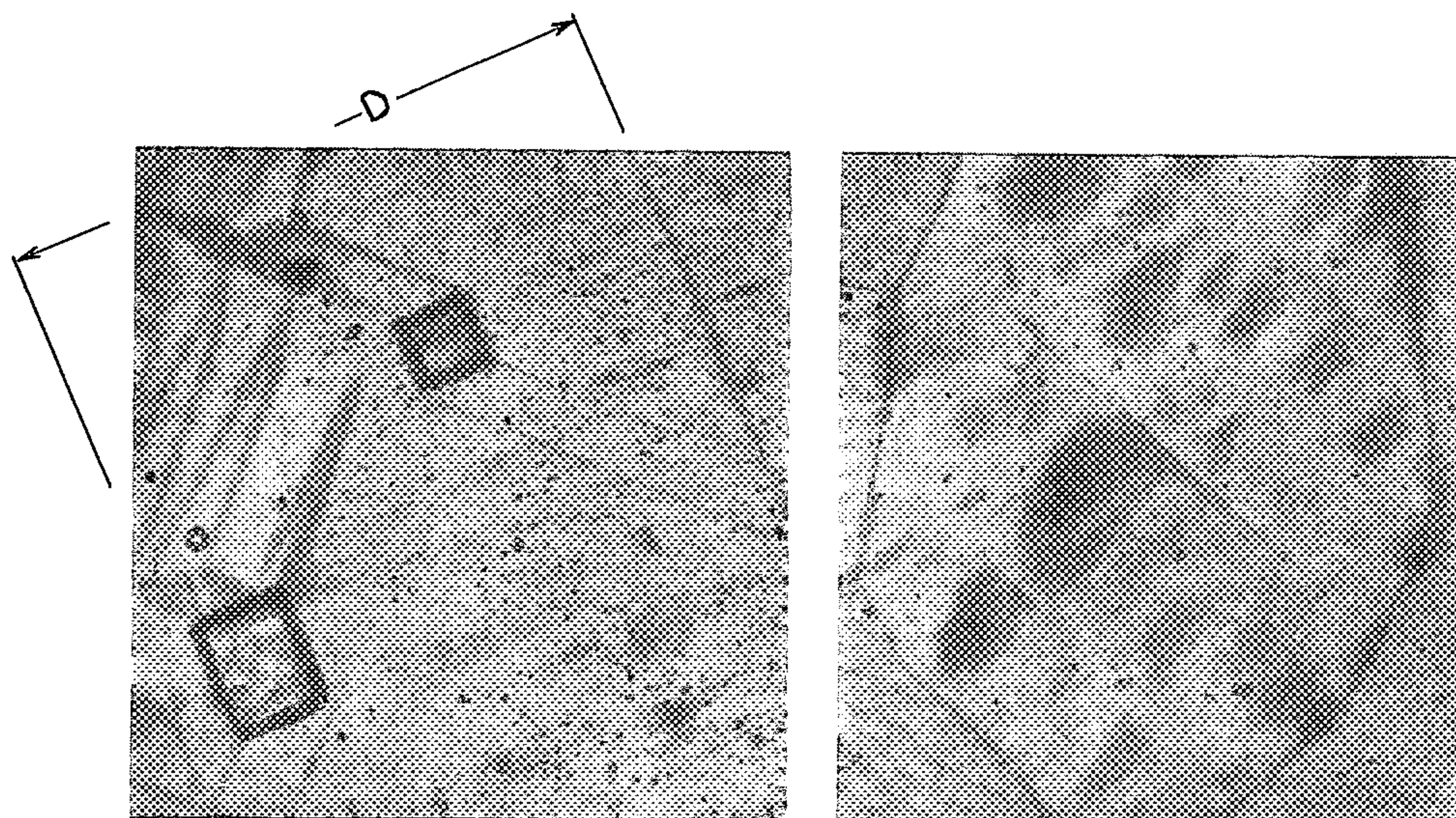


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Fer de zone fondue (G × 170).
Remarquer les domaines de fermeture se formant à partir d'une figure de corrosion.
Fig. 4. — Fer de zone fondue (G × 140).

Les variations d'aimantation des éprouvettes sous l'action d'un champ continu extérieur se traduisent par des sauts discontinus des parois. L'amplitude de ces sauts est plus importante quand le métal est le plus pur. De plus, dans le cas du fer électrolytique, le déplacement des parois ne se produit pas de la même façon sur toute leur longueur. Ceci traduit dans le réseau du métal le moins pur un manque d'homogénéité plus grand dû à une plus forte densité de défauts.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

(2) J. Talbot, *Thèse*, Paris, 1955.

(3) J. Bardolle, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1416.

(4) I. Epelboin, *Rev. Metall.*, 49, 1952, p. 863.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de faibles quantités d'impuretés sur la restauration des propriétés mécaniques du fer fortement écroui.* Note (*) de MM. **Paul Morgand** et **Christian Messager**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'observation par microscopie électronique des modifications de structure intervenant au cours du recuit du fer fortement écroui ([1]) nous a permis de montrer que la restauration avant recristallisation ne pouvait s'observer qu'en présence d'impuretés, cette restauration n'ayant pas lieu dans le fer purifié par zone fondue.

Pour étudier l'influence de cette évolution sur les propriétés mécaniques, nous avons effectué des essais de microdureté sur des échantillons de fer de différentes puretés : fer « Armco », fer « Armco » purifié sous hydrogène, fer électrolytique ([2]), et fer purifié par zone fondue ([3]).

Sur ces échantillons écrouis par laminage à un taux de réduction $(e_0 - e)/e_0 = 96{,}5\ \%$ et recuits à diverses températures pendant 2 h. Nous avons mesuré la microdureté de la matrice écrouie et éventuellement, des portions recristallisées. Les mesures effectuées sur des plaquettes de 10, 5/100e de millimètre d'épaisseur sous différentes charges, ont toutes été rapportées à une diagonale d'empreinte de 20 μ.

Les mesures de microdureté effectuées sur le fer « Armco » non purifié (courbe I) montrent que la dureté de ce métal varie peu par recuit à température inférieure à 400° C. Par contre, la microdureté des parties non recristallisées décroît très vite au-dessus de 400° C. Cet adoucissement correspond au perfectionnement et au grossissement général des blocs d'écrouissage observés par microscopie électronique ([1]).

Lorsque le fer « Armco » a été soumis à un recuit de purification de 48 h à 870° C sous hydrogène pur et sec (courbe II) la microdureté du métal écroui est inférieure à celle trouvée dans le cas du fer non purifié, et l'adoucissement a lieu à une température légèrement plus basse.

Ces différences de dureté à l'état écroui et de température de début de restauration sont plus marquées dans le cas du fer électrolytique (courbe III). Le fer électrolytique a une dureté inférieure à celle du fer « Armco » purifié écroui et commence à se restaurer après recuit de 2 h à 300° C.

La microdureté du fer de zone fondue écroui, bien que très inférieure à celle du fer électrolytique soumis au même traitement, n'est pas identique en divers points de l'échantillon, elle est comprise entre 100 et 130 kg/mm^2. Nous pensons pouvoir attribuer ces variations de microdureté à des hétérogénéités de déformation dues au fait que le laminage a été effectué sur un petit nombre de cristaux. La taille moyenne des cristaux du fer de zone fondue que nous avons laminé, était en effet de plusieurs millimètres carrés, alors que celle des cristaux de fer « Armco » ou de fer électrolytique, était voisine de 0,08 mm^2.

Les mesures de microdureté effectuées avant et après recuit sur une même plage de l'échantillon, nous ont permis de constater que le fer de zone fondue ne présentait pas de restauration des propriétés mécaniques avant recristallisation.

En conclusion, nous montrons que la présence d'impuretés dans le fer, augmente considérablement le durcissement par déformation, l'influence des impuretés s'accentue pour les très faibles teneurs.

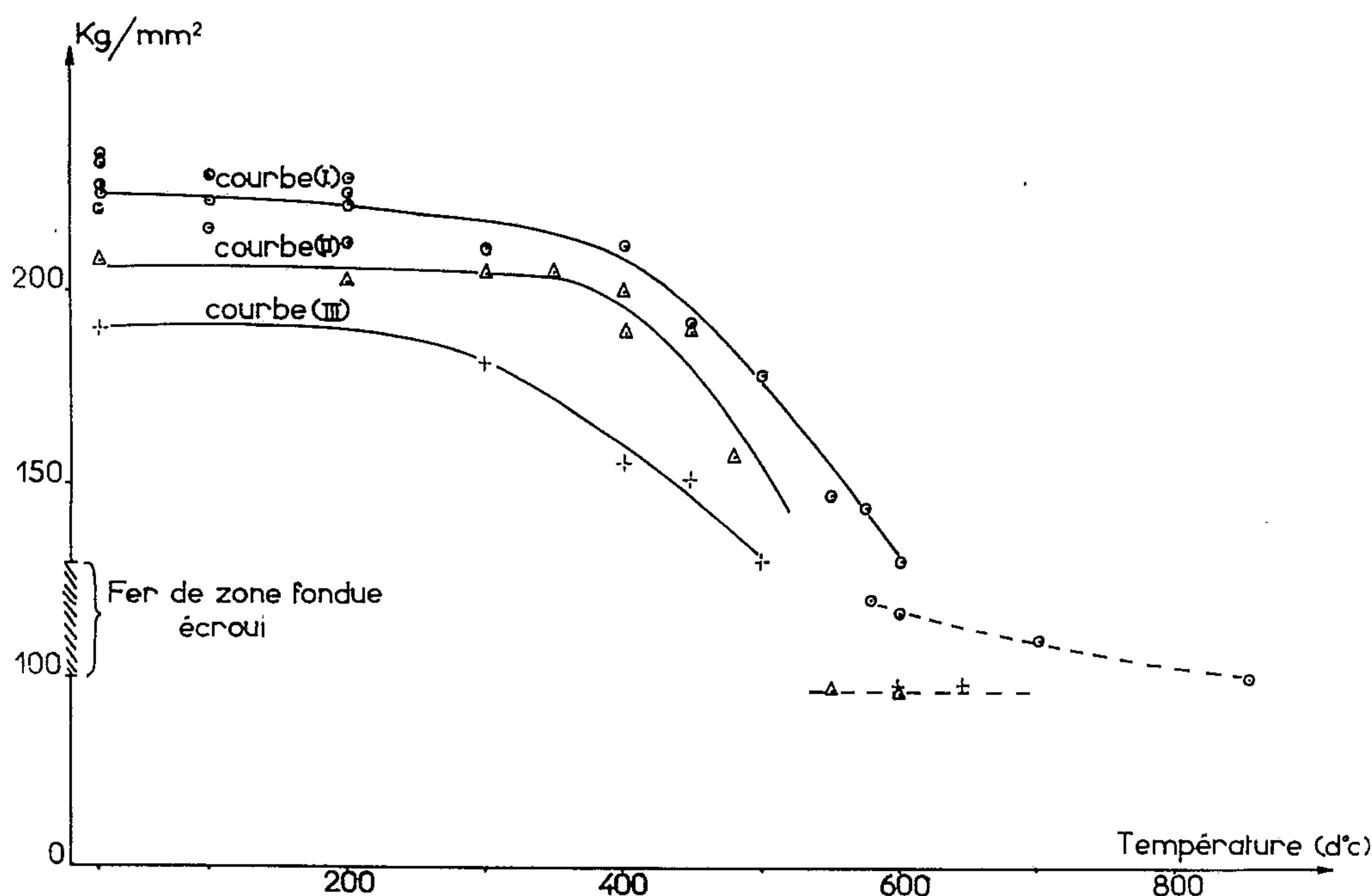


Fig. 1. — Variation de la microdureté en fonction de la température de recuit.
Courbe I : ⊙ Fer « Armco ».
« II : △ Fer « Armco » purifié sous hydrogène.
« III : + Fer électrolytique.

Nous montrons également que la restauration de la dureté avant recristallisation du fer électrolytique et du fer « Armco », ne peut être décelée dans le fer de zone fondue. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par la microscopie électronique ([1]).

Dans le fer « Armco », la chute de microdureté observée à partir de 400° C, correspond au perfectionnement et au grossissement général des blocs d'écrouissage. Au contraire dans le fer de zone fondue, l'invariance des propriétés mécaniques avant recristallisation traduit l'absence de toute évolution structurale avant la recristallisation.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

([1]) C. Messager, *Thèse* (sous presse).
([2]) J. Talbot, *Thèse*, Paris, 1955.
([3]) J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLURGIE. — *Influence de la pression sur l'oxydation du fer et des aciers par l'anhydride carbonique.* Note (*) de M. **Michel Colombié**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après des essais systématiques conduits à 525° C, nous avons pu prouver que la pression partielle d'anhydride carbonique entre 1 et 16 kg/cm² augmente la vitesse d'oxydation du fer, des aciers au carbone et d'un acier à 3 % de chrome.

L'oxydation du fer et des aciers par l'anhydride carbonique a fait jusqu'ici l'objet d'études peu nombreuses, généralement limitées à des pressions inférieures ou égales à la pression atmosphérique ([1]) à ([6]).

A l'aide d'une thermobalance, réalisée par nous ([7]), nous avons déterminé les cinétiques de corrosion par ce gaz jusqu'à 16 kg/cm² des aciers ci-dessous. Nous avons mis en évidence l'influence de la pression.

		Acier			
	Fer Irsid.	n° 1.	n° 2.	n° 3.	n° 4.
C......	0,0015	0,114	0,404	0,985	0,110
Si......	<0,001	0,29	0,32	0,36	0,26
Cu.....	0,0008	0,15	0,17	0,15	0,135
Cr......	<0,0002	0,12	0,06	0,115	3,08
Al......	<0,002	0,032	0,057	0,015	0,089
Mn.....	<0,002	0,51	0,61	0,57	0,54
S.......	0,003	0,013	0,010	0,010	0,012
P......	<0,002	0,016	0,015	0,017	0,015
Ni......	<0,002	0,13	0,05	0,23	0,18
O......	0,015	-	-	-	-

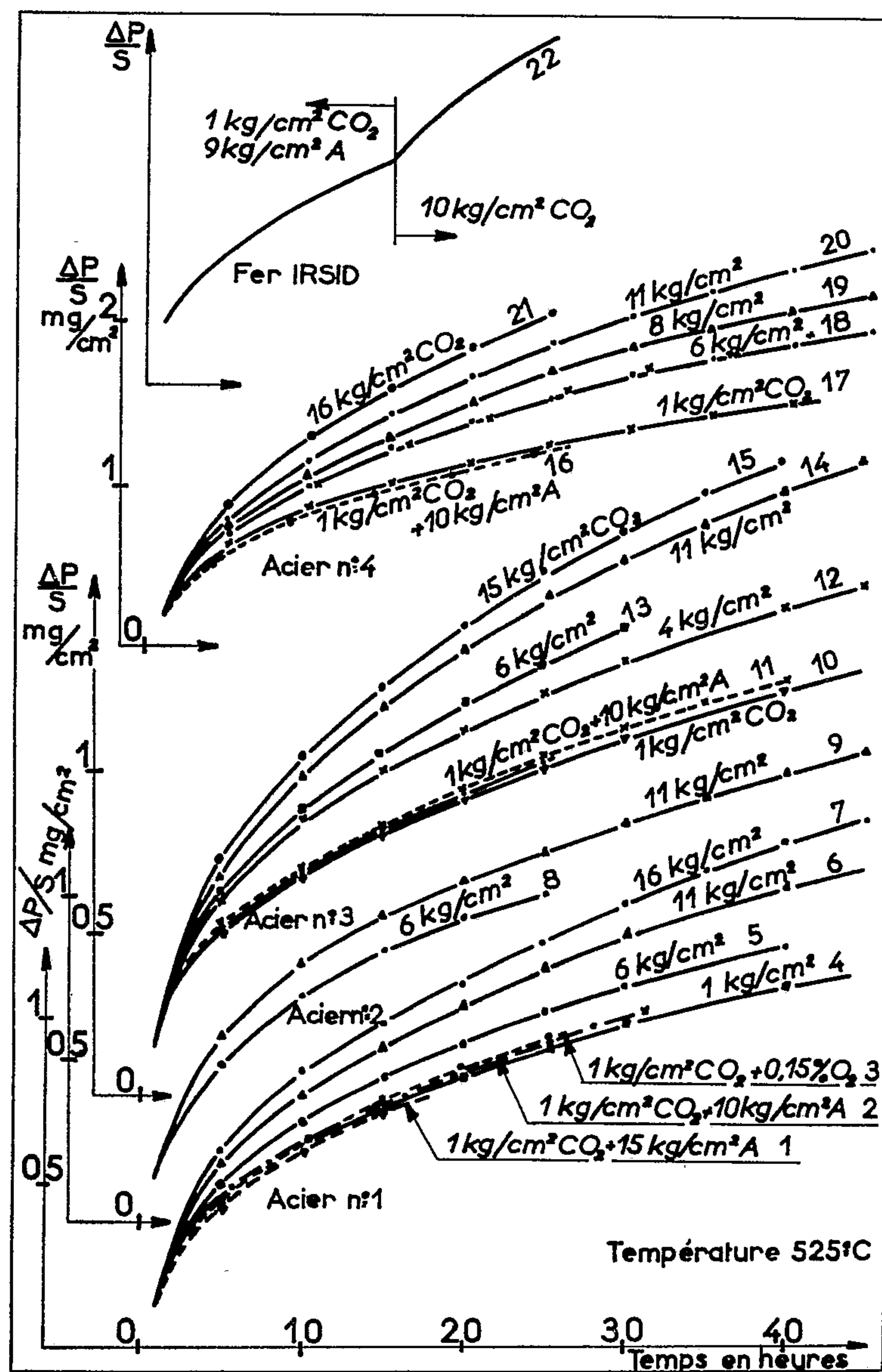
Méthode expérimentale. — Nos éprouvettes, en forme de plaquettes, subissent une série de traitements qui nous permettent d'obtenir un métal dépourvu de contraintes résiduelles et de gaz occlus, à grains fins et désorientés et dont la surface est bien représentative de l'ensemble. La mise en température de l'enceinte est soigneusement contrôlée. Le refroidissement se fait sous une pression inférieure à 10^{-1} mm Hg.

Nous négligeons systématiquement les premiers stades de la réaction qui, pour des raisons de germination, donnent des résultats trop dispersés. Nous n'étudions ici que l'augmentation de poids à partir de la même épaisseur d'oxyde pour chaque essai. Pour ce faire, nous reportons toutes nos courbes à une origine constante non nulle, si c'est nécessaire, par une translation parallèle à l'axe des temps.

Compte tenu de ces précautions, nos expériences se sont révélées reproductibles à 5 % près en ce qui concerne les aciers.

Oxydation des aciers. — Les courbes 4 à 7, 8 et 9, 10, 12 à 15 et 17 à 21 ont été obtenues avec de l'anhydride carbonique seul (impuretés : O_2, 0,01 %; N_2, 0,02 %; eau, traces) sous des pressions variant de 1 à 16 kg/cm².

Ces essais réalisés à 525° C montrent tous une cinétique à allure parabolique et indiquent, sans aucune doute possible que, dans ces conditions, une augmentation de la pression totale de CO_2 accélère la réaction. Nous avons montré que cette accélération est due à la pression partielle de CO_2 et



non à l'influence de paramètres secondaires : convection, formation accessoire de CO, oxygène contenu par le gaz.

La convection augmente avec la pression totale régnant à l'intérieur de l'enceinte. Les oxydations représentées par les courbes 1, 2, 10 et 16 ont été réalisées dans des mélanges CO_2-A (argon titrant plus de 99,995 % A) dosés pour une pression totale de 11 ou 16 kg/cm² et une pression partielle de CO_2 de 1 kg/cm². Nous avons alors systématiquement

retrouvé les courbes déjà obtenues pour des réactions avec l'anhydride carbonique seul sous 1 kg/cm². Ces expériences prouvent que, dans nos conditions expérimentales, la convection ne joue qu'un rôle négligeable.

Nos essais sont faits en milieu confiné. La teneur en oxyde de carbone, formé lors de la réaction, augmente progressivement, et ceci d'autant plus que la pression de gaz oxydant est plus faible. Nous avons, au cours d'une oxydation par CO_2 seul sous 1 kg/cm², remplacé le gaz déjà utilisé par du gaz neuf; nous avons donc éliminé, par là même, l'oxyde de carbone formé. La courbe d'augmentation de poids obtenue ne présente aucune discontinuité. Ceci montre que cette faible augmentation de la teneur en CO (inférieure à 1 %) n'a qu'une influence secondaire sur la cinétique.

Notre gaz contient de l'oxygène à l'état d'impureté dont le volume total introduit dans l'enceinte augmente avec la pression de CO_2. Nous avons avons effectué un essai avec de l'anhydride carbonique sous 1 kg/cm² contenant 0,15 % d'oxygène, soit le même volume que pour l'expérience réalisée à 15 kg/cm² avec l'anhydride carbonique ordinaire. Nous avons obtenu la courbe déjà déterminée dans les conditions normales (courbe 3). La faible teneur en oxygène du gaz est donc sans importance notable sur les vitesses des réactions étudiées.

Compte tenu de ces remarques, nous pensons avoir montré que la cinétique d'oxydation des aciers au carbone et d'un acier à 3 % de chrome augmente avec la pression partielle de CO_2 pour des températures inférieures à 570° C.

Oxydation du fer pur. — L'orientation cristalline du métal influe de façon extrêmement sensible sur la vitesse d'oxydation [8]. Nous n'avons pas encore pu obtenir pour un fer très pur un métal à grains suffisamment fins. Pour cette raison, nos résultats dans ce cas ne sont pas reproductibles, et nous n'avons pas opéré comme précédemment pour l'acier.

Cependant, en cours d'expérience, nous avons remplacé le gaz oxydant dosé pour une pression partielle de CO_2 de 1 kg/cm² par un gaz nouveau dosé pour 10 kg/cm². Nous avons enregistré sur la courbe d'augmentation de poids une discontinuité très nette (courbe 22). Cette expérience indique qualitativement que la pression partielle d'anhydride carbonique influe sur la vitesse d'oxydation du fer pur.

(*) Séance du 28 novembre 1960.
(1) W. W. Smeltzer, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 377.
(2) H. Pfeiffer et C. Laubmeyer, *Z. Electrochem.*, 59, 1955, p. 579.
(3) K. Hauffe et H. Pfeiffer, *Z. Metallk.*, 44, 1953, p. 27.
(4) V. I. Arkharov, *Fiz. Met. Metalloved S. S. S. R.*, 5, 1957, p. 251.
(5) D. Leclercq, C. Chevillard et R. Darras, *Rapport C. E. A.*, C. E. N., Saclay.
(6) R. Darras, D. Leclercq et C. Bunard, *Rapport C. E. A.*, C. E. N., Saclay.
(7) P. Bastien et M. Colombié, *Métaux, Corrosion, Industrie*, 1959, p. 411-447.
(8) J. Benard et J. Talbot, *Rev. Met.*, 45, 1948, p. 78.

(Centre de Recherches de Physique des Métaux de l'École Centrale.)

MÉTALLURGIE. — *Sur la stabilisation de la zone fondue et l'application de ce procédé à la purification de l'étain.* Note (*) de MM. **Robert Reich** et **Frédéric Montariol**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs décrivent un dispositif permettant de maintenir constante la longueur d'une zone fondue se déplaçant le long d'un barreau métallique par asservissement de la puissance de chauffe à une grandeur fonction des fuites thermiques de ce dernier (température de ses deux extrémités par exemple).

Ayant fait subir à un barreau d'étain contenant une trace d'argent radioactif (^{110}Ag période 270 jours) un passage de zone fondue à la vitesse de 0,5 cm/h nous avons constaté par autoradiographie la présence de bandes alternées de forte et de faible concentration en argent dues aux fluctuations de la vitesse de déplacement de l'interface de solidification. Ces fluctuations résultent des corrections manuelles de puissance qu'on effectue pour tenter de compenser les variations des fuites thermiques du barreau au cours du déplacement de la zone fondue.

L'examen des courbes 1 et 2 représentant la température le long d'un même barreau pour deux positions d'une zone fondue de même longueur montre en effet que les pertes calorifiques par rayonnement sont plus élevées lorsque la zone fondue est au milieu du barreau que lorsqu'elle est en tête.

Pour obtenir un ajustement automatique de la puissance de chauffe à la valeur convenant au maintien de la constance de la longueur de la zone fondue, au cours de son déplacement, il fallait trouver un moyen d'asservir cette puissance à une fonction bien définie des fuites thermiques.

La fonction choisie est la température de deux points du barreau situés de part et d'autre de son milieu.

En effet, l'expérience a montré (*fig.* 3) que les valeurs exprimant en fonction de la position de la zone le long du barreau, l'une la variation de la température t_f du four, et les autres les températures t_1 et t_2 des deux extrémités du barreau, pour une longueur de zone fondue donnée Z, vérifient la relation

$$\alpha_1 t_1 + \alpha_2 t_2 + t_f = \beta, \tag{1}$$

où α_1, α_2 et β sont des constantes qui dépendent de la longueur de la zone fondue choisie et des caractéristiques thermiques du barreau et du montage. Lorsque le barreau et le montage sont symétriques thermiquement, on a $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ et l'équation (1) devient

$$\alpha(t_1 + t_2) + t_f = \beta. \tag{2}$$

Ayant constaté que cette relation demeurait vérifiée lorsque la zone se déplaçait à vitesse lente (0,5 cm/h par exemple) le long du barreau,

sa longueur restant constante, nous avons pensé qu'on pouvait mettre en œuvre un dispositif reliant des grandeurs électriques fonctions de ces trois températures pour obtenir la régulation désirée.

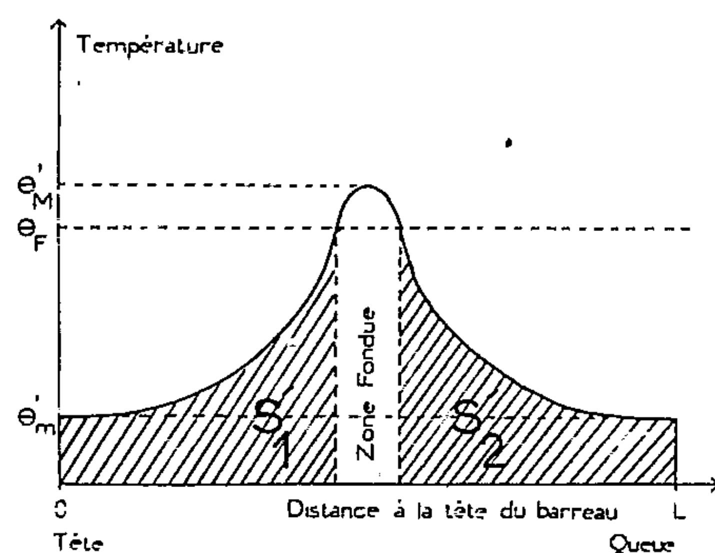


Fig. 1.

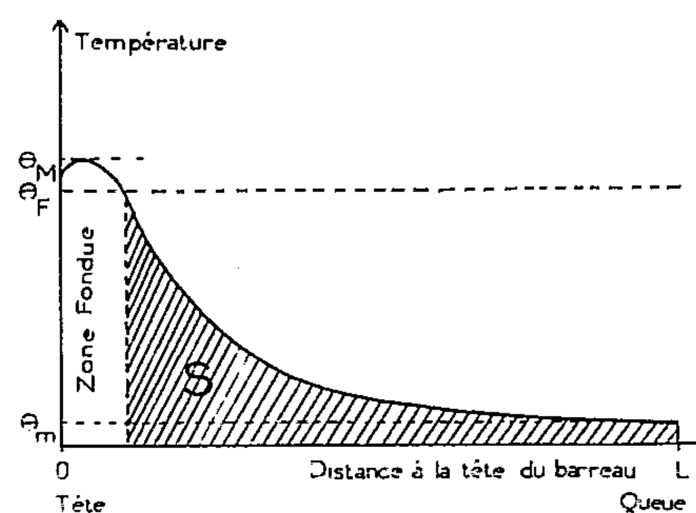


Fig. 2.

Courbes représentant la température le long du barreau pour deux positions de la zone fondue ($S'_1 + S'_2 > S$).

Fig. 1. — Zone fondue au milieu du barreau.

Fig. 2. — Zone fondue en tête du barreau.

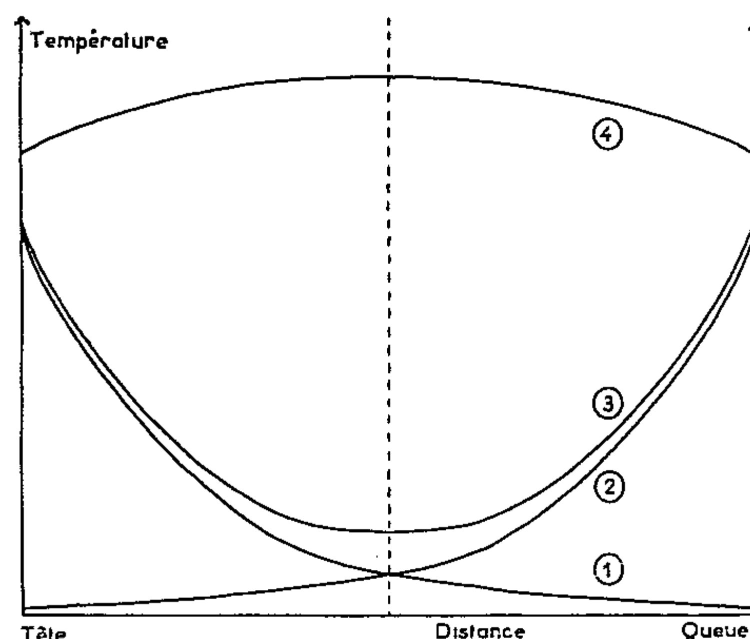


Fig. 3. — Courbes exprimant en fonction de la position de la zone fondue le long du barreau les variations : 1, de la température t_1 de la tête du barreau; 2, de la température t_2 de la queue du barreau; 3, de la somme des températures $t_1 + t_2$; 4, de la température t_f du four.

Dans le cas de l'étain nous avons utilisé le montage suivant (1) :

Un couple thermoélectrique (chromel-alumel) était plongé dans le métal à chacune des extrémités du barreau et un autre disposé dans le four. Les soudures froides de ces trois couples étaient maintenues à température ambiante.

La somme d'une fraction μ des forces thermoélectriques e_1 et e_2 des couples du barreau (fraction obtenue à l'aide d'un potentiomètre) et de la force thermoélectrique e_f du couple du four était envoyée dans un régulateur électronique à millivoltmètre. Le dispositif étant monté de telle sorte qu'à un accroissement au-delà d'une certaine valeur C de la somme des forces thermoélectriques (valeur que définit la position de l'index du régulateur) corresponde une diminution de la puissance de chauffe et inversement.

Si l'on place le four en une position donnée le long du barreau on voit qu'on obtient dès sa mise en chauffe une élévation de la température t_f donc de e_f, élévation qui entraînera par conductibilité thermique celle de t_1 et t_2 donc de e_1 et e_2. Au bout d'un certain temps

un équilibre thermique s'établit et cet équilibre correspond à la vérification de la formule suivante :

$$\mu(e_1 + e_2) + e_f = C, \qquad (3)$$

relation imposée par le montage électrique.

Du fait que les forces thermoélectriques e_1, e_2 et e_f sont des fonctions continues et sensiblement linéaires des températures t_1, t_2 et t_f, on voit que ce montage permet de satisfaire aux conditions imposées par la formule (2), c'est-à-dire d'obtenir une zone fondue de longueur constante.

Les valeurs des constantes μ et C, définissant respectivement la position du curseur du potentiomètre et celle de l'index du régulateur sont déterminées par calcul à partir des valeurs obtenues en mesurant e_1, e_2 et e_f pour deux positions, non symétriques par rapport au milieu du barreau, de la zone fondue de longueur désirée.

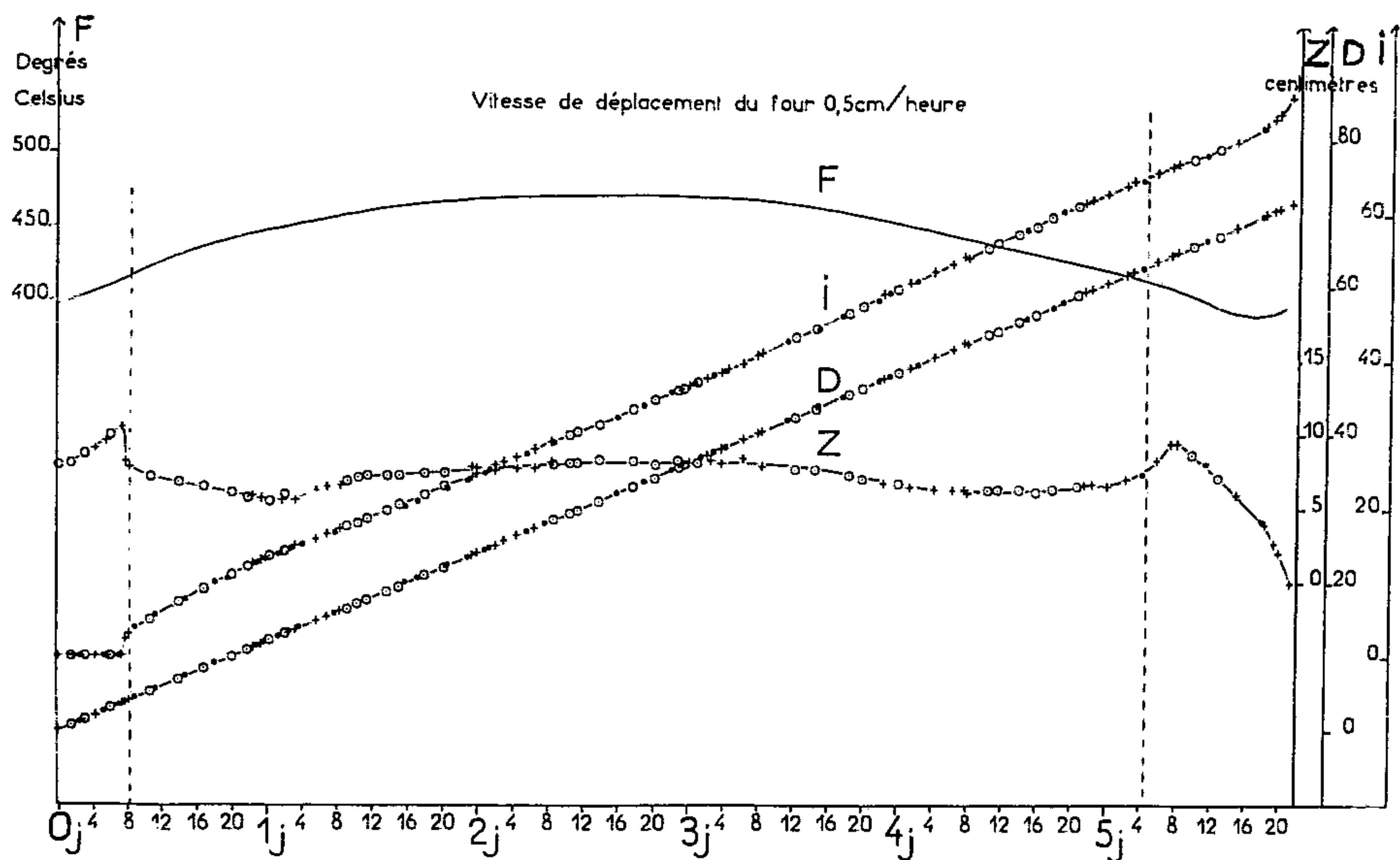


Fig. 4.

+ 1er passage; ⊙ 2e passage; ● 3e et 4e passages.

Pour un lingot d'étain de 76 cm de longueur, nous avons obtenu les valeurs suivantes des températures qui montrent que le lingot est symétrique thermiquement :

Position de a zone	Z. (mm).	t_1. (°C).	t_2. (°C).	$t_1 + t_2$. (°C).	t_f. (°C)
Interface de solidification 41 mm de la tête	87	217	30	247	447
Zone fondue au milieu du barreau	90	58	58	116	500
Interface de fusion à 41 mm de la queue	89	30	218	248	452

Le réglage du dispositif ayant été effectué à partir de ces valeurs, nous avons enregistré en fonction du temps (exprimé en jours et heures) la température de four F, la longueur de zone Z, le déplacement du four D et celui de l'interface de solidification I (*fig.* 4).

On peut constater que les points correspondant aux passages successifs s'alignent parfaitement, ce qui montre la fidélité du procédé.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) R. Reich et F. Montariol, *Journées d'Automne de Métallurgie*, octobre 1960; *Revue de Métallurgie* (sous presse) Mesures et Contrôle Industriel (sous presse) et Brevet français no P. V. 841.136.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Propriétés physicochimiques des polychlorures de phosphonitrile en solution.* Note (*) de MM. **Roger Knoesel**, **Jacques Parrod** et **Henri Benoit**, présentée par M. Georges Champetier.

En solution dans le chloroforme ou le toluène, les molécules de polychlorure de phosphonitrile (caoutchouc minéral), $(PCl_2=N)_n$, se comportent comme des chaînes sans ramification, aux configurations mobiles. De façon corrélative, la conjugaison de nombreuses doubles liaisons n'entraîne pas de déplacement appréciable du maximum d'absorption correspondant dans l'ultraviolet.

Les polychlorures de phosphonitrile $(PCl_2=N)_n$ ont, depuis longtemps, retenu l'attention, en raison de leurs propriétés semblables à celles du caoutchouc. Il faut attendre, cependant, jusqu'à ces dernières années ([1]) pour trouver des indications précises sur l'isolement de variétés solubles et la mesure de leurs masses moléculaires moyennes; celle-ci a été effectuée par osmométrie.

Nous avons cherché à établir le comportement de ces substances en solution, par la méthode de diffusion de la lumière, appliquant à des molécules minérales des théories et des procédés de mesure limités en général jusqu'ici aux chaînes carbonées.

Plusieurs échantillons de polychlorure de phosphonitrile ont été préparés en suivant les indications de Schenckrömer ([2]) un peu modifiées, à partir du trimère cyclique. Afin d'isoler des séries d'échantillons de masses moléculaires moyennes décroissantes, nous avons effectué des fractionnements par précipitation, à l'aide de l'éther de pétrole, du produit brut en solution dans le toluène ou le chloroforme.

Les opérations se compliquent du fait que l'évaporation à sec doit être proscrite, le résidu n'étant plus que partiellement soluble. Nous avons donc été obligés d'opérer ainsi : les fractions sont reprises par un excès de solvant, aussitôt après séparation, puis, pour chasser l'éther de pétrole, on distille jusqu'à ce que le liquide qui passe présente à 10^{-4} près le même indice de réfraction que le solvant pur.

La détermination des masses moléculaires et des rayons de giration par diffusion de la lumière fait intervenir la quantité dn/dc. Pour que les mesures de cette grandeur soient reproductibles, nous avons dû employer comme solvant de référence un distillat de la solution étudiée. Nous avons obtenu ainsi 0,215 dans le toluène et 0,275 dans le chloroforme.

Dans le tableau ci-après nous avons rassemblé les résultats obtenus sur les fractions préparées à partir de deux produits distincts. Nous y avons fait figurer la viscosité intrinsèque mesurée par les méthodes classiques, le carré du rayon de giration $\overline{R}^2$ obtenu par étude de la répartition angulaire de la lumière diffusée ainsi que le rapport $\overline{R}^2/\overline{M}_p$.

N° fraction.	Solvant.	$[\eta].10^2$.	$\overline{M}_p.10^{-3}$.	$\overline{R}^2.10^{-4}$.	$\frac{\overline{R}^2}{\overline{M}_p}$.
1.	Toluène..........	82	1 425	184	1,29
2.	»	75	1 110	118	1,06
3.	»	59	712	85	1,02
4.	»	45	535	79	1,47
5.	»	–	412	39	0,94
6.	»	30	286	26	0,90
7.	»	14	115	4	0,33
1.	Chloroforme......	204	512	243	4,75
2.	»	178	411	165	4,01
3.	»	174	281	99	3,51
4.	»	118	185	92	4,96
5.	»	110	153	54	3,51
6.	»	82	116	47	4,03
7.	»	74	61	21	3,51
8.	»	60	58	17	2,86
9.	»	31	29	15	5,07

On sait que les mesures de diffusion de la lumière sont difficiles à interpréter lorsque des agrégats ont tendance à se former dans la solution, et deux faits semblent montrer qu'il en est ainsi. D'abord les valeurs obtenues pour les rayons de giration sont beaucoup plus élevées qu'on ne l'attendait. Ainsi pour un polymère de masse moléculaire 115 000 on trouve un rayon de giration de l'ordre de 200 Å, manifestement trop grand. Ensuite dans le chloroforme nous avons noté un second coefficient de viriel négatif, signe inattendu étant donné la qualité de ce solvant. Cette valeur s'explique par la présence d'associations dont la proportion décroît quand la concentration tend vers zéro.

Devant les difficultés d'interprétation de ces résultats nous avons comparé les valeurs de la masse moléculaire obtenues dans deux solvants différents pour un même échantillon. On trouve 317 000 dans le toluène et 281 000 dans le chloroforme; cette concordance semble légitimer nos mesures de masses.

En portant le logarithme de la viscosité intrinsèque en fonction du logarithme des masses mesurées, les points se placent sur des droites. On peut donc mettre la relation entre viscosité et masse sous la forme $[\eta] = KM^a$, en adoptant pour K les valeurs $3,89.10^{-3}$ dans le toluène, $1,32.10^{-1}$ dans le chloroforme et pour a, respectivement 0,71 et 0,56.

Patat avait trouvé $K = 16,5.10^{-3}$ et $a = 0,69$ dans le toluène, à partir des mesures de pression osmotique sur des échantillons de masses moléculaires inférieures à celles des nôtres. Cette différence est liée à la polydispersité des fractions. Cette loi de viscosité est du type de celles obtenues pour tous les polymères en chaînes classiques; elle montre que les molécules de polychlorure de phosphonitrile en solution doivent affecter la forme de chaînes flexibles obéissant à une statistique voisine de la

statistique de Gauss. Il semble de plus que ces chaînes ne présentent pas de ramifications importantes. En effet, s'il en était ainsi, le taux de ramification devant normalement augmenter avec la masse moléculaire, les points représentatifs de la loi de viscosité devraient se placer, pour les masses moléculaires élevées, en dessous de la droite valable dans le domaine des petites masses. Il n'en est pas ainsi et de plus la quantité $\overline{R}^2/\overline{M}_p$, rapport du carré du rayon de giration à la masse moléculaire, augmente légèrement avec la masse, ce qui confirme cette absence de ramification. Il faut toutefois ne pas attacher trop d'importance à ce dernier résultat vu la valeur nettement trop élevée des rayons de giration mesurés.

Ainsi la conjugaison de multiples doubles liaisons n'entraîne pas de rigidité caractéristique de la chaîne. Elle n'a pas non plus pour conséquence, comme dans la chimie du carbone, de modification appréciable du spectre d'absorption ultraviolet. Nous avons en effet constaté qu'en solution dans le cyclohexane, le maximum d'absorption, attribuable selon toute probabilité aux doubles liaisons, situé à 2191 Å pour le trimère (3), atteint au plus 2 220 Å pour nos polymères de masses moléculaires élevées.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) F. PATAT et coll., *Makr. Chem.*, 6, 1951, p. 292; *Monatsh. Chem.*, 86, 1955, p. 718; *Angew. Chem.*, 3, 1959, p. 105.

(2) *Ber. der Chem.*, 57, 1924, p. 1343.

(3) KRAUSE, *Z. Elektrochem.*, 50, 1955, p. 1004.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de copolymères séquencés 2-vinylpyridine-styrolène par initiation anionique.* Note de MM. **Michel Fontanille** et **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation de la 2-vinylpyridine amorcée par réaction de transfert électronique, conduit à la formation de « polymères vivants », ce qui a permis la préparation de copolymères de 2-vinylpyridine et de styrolène comportant cinq séquences.

L'obtention de polymères possédant des extrémités carbanioniques actives permet la préparation de copolymères séquencés. Suivant qu'il existe une ou deux extrémités carbanioniques dans le polymère de départ, on obtient des copolymères constitués de deux ou trois séquences. De cette façon, on a pu préparer des copolymères styrolène-méthacrylate de méthyle ([1]), ([3]) et styrolène-oxyde d'éthylène ([2]), styrolène-acrylonitrile et méthacrylate de méthyle-acrylonitrile ([3]). Dans les deux premiers cas, les chaînes du deuxième monomère peuvent être obtenues aussi longues que l'on désire (si les conditions expérimentales sont satisfaisantes) car elles sont, elles aussi, terminées par des carbanions actifs. Cependant, comme ceux-ci ne sont pas capables d'amorcer à nouveau la polymérisation du styrolène, on ne peut pas avec ces monomères obtenir un plus grand nombre de séquences, à moins d'ajouter un troisième monomère réactif, dérivé acrylique ou éther cyclique par exemple.

Nous avons recherché des monomères dont la polymérisation est amorcée par l'anion styrolène et dont l'anion est lui-même capable d'amorcer la polymérisation du styrolène, ce qui permet l'obtention de polymères constitués d'un grand nombre de séquences.

D'après Szwarc, ces conditions sont réalisées dans le cas des couples styrolène-isoprène et styrolène-butadiène ([4]), mais aucune indication n'a été donnée jusqu'à présent sur les résultats expérimentaux. Nous avons vérifié qu'il en est bien ainsi dans le cas du couple isoprène-styrolène (amorçage par le naphtalène sodium) et Korotkov ([5]) a, lui aussi, confirmé ce point (amorçage par le butyllithium). Cependant, l'existence signalée plus tard par Szwarc d'un transfert de chaîne au monomère ([6]) dans la polymérisation de l'isoprène propagée par $—CH_2^-Na^+$ laisse un doute sur la structure exacte des copolymères obtenus, et peut entraîner la formation de quantités appréciables d'homopolymères.

— Dans cette Note, nous allons exposer les résultats obtenus dans le cas du couple styrolène-2 vinylpyridine, pour lequel l'amorçage peut être effectué dans les deux sens. La polymérisation anionique des vinylpyridines n'avait jamais été signalée. La 4-vinylpyridine se polymérise elle aussi sous l'action du naphtalène-sodium.

— Les conditions opératoires décrites dans notre précédente publication ([3]) ont été légèrement améliorées afin de supprimer avec certitude la présence de naphtalène-sodium sur les parois du vase réactionnel. Dans ces conditions, l'homopolymère du deuxième monomère provient uniquement d'un amorçage par transfert de chaîne ou d'un amorçage par le naphtalène-sodium subsistant par suite d'un équilibre de transfert électronique. L'initiateur, préparé à partir des réactifs distillés sous vide, est conservé après filtration dans des tubes scellés. Nous avons cherché à favoriser l'obtention de séquences isomoléculaires en introduisant successivement dans le vase réactionnel le solvant, l'initiateur, et enfin le monomère par distillation progressive. Un agitateur magnétique assure l'homogénéisation du mélange réactionnel.

Premier exemple. — Dans 370 ml de tétrahydrofuranne contenant 5.10^{-4} mole de naphtalène-sodium à — 75°, on distille lentement 8,9 g (0,085 mole) de 2-vinylpyridine; dès le début de l'addition du monomère la solution se colore en rouge, et après 30 mn de réaction, on isole 10,5 % du mélange réactionnel. Toujours à la même température, on ajoute alors, par distillation lente, 5,0 g (0,048 mole) de styrolène; on laisse la réaction se poursuivre pendant 45 mn, puis on termine les chaînes par introduction sous vide de méthanol. Le polymère est précipité par l'eau, séché, pesé, broyé. La conversion en polymère est quantitative.

Comme nous l'avions préconisé dans une précédente Note ([3]), nous isolons le copolymère séquencé par extraction sélective. La poly-2-vinylpyridine (19 %) est extraite par le méthanol, et le polystyrolène (1 %) par le cyclohexène, le copolymère séquencé étant insoluble dans ces deux solvants. Les extractions des homopolymères sont arrêtées lorsque les quantités extraites deviennent négligeables. Le rendement minimal en copolymère séquencé est de 80 %.

Nous avons mesuré la viscosité intrinsèque des polymères dans le chloroforme à 25° avant et après addition du styrolène.

Pour l'homopolymère 2-vinylpyridine : $[\eta] = 0{,}51$.

Pour le copolymère séquencé : $[\eta] = 1{,}00$.

Deuxième exemple. — Dans 332 ml de tétrahydrofuranne contenant $5{,}2.10^{-4}$ mole de naphtalène-sodium à — 70°, on distille lentement 6,75 g (0,065 mole) de styrolène; il y a polymérisation et formation de « polymères vivants ». Après 3 h, on introduit, par distillation lente, 5,2 g (0,0495 mole) de 2-vinylpyridine et l'on maintient 1 h 15 mn à — 70°. On introduit ensuite 4,86 g (0,0464 mole) de styrolène, et après 30 mn de réaction les extrémités actives des chaînes sont détruites par addition de méthanol, sous vide. Le polymère est précipité par l'eau, séché et pesé; la conversion en polymère est complète.

L'isolement de ce copolymère est conduit comme précédemment : on extrait 2 % de poly-2-vinylpyridine et 4 % de polystyrolène.

Le rendement en copolymère séquencé est de 94 %.

Nous n'avons pas encore déterminé les conditions dans lesquelles se produit la polymérisation de la 2-vinylpyridine. Celle-ci peut se propager par l'intermédiaire d'une seule extrémité carbanionique ou par l'intermédiaire d'un bianion. Dans le premier cas, le copolymère séquencé préparé dans l'exemple 1 serait constitué de deux séquences; dans le deuxième cas, il contiendrait trois séquences.

— La polymérisation du styrolène amorcée par le naphtalène-sodium semble bien se produire par l'intermédiaire de bianions (7), (8) provenant de la dimérisation des ions radicaux initiaux. Le copolymère préparé dans l'exemple 2 doit donc être essentiellement constitué par cinq séquences : polystyrolène, polyvinylpyridine, polystyrolène, polyvinylpyridine, polystyrolène.

— La concentration en carbanions demeurant élevée en fin de réaction, rien ne s'oppose à la préparation de copolymères constitués par un plus grand nombre de séquences.

(1) M. Szwarc et A. Rembaum, *J. Pol. Sc.*, 22, 1956, p. 189.
(2) D. H. Richards et M. Szwarc, *Trans. Farad. Soc.*, 55, 1959, p. 1644.
(3) G. Champetier, M. Fontanille et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3653.
(4) M. Szwarc, *Symposium sur les macromolécules*, Wiesbaden, 1959.
(5) A. A. Korotkov, L. A. Chibaiev, L. M. Pyrkov, V. G. Aldochin et S. Ya Frenkel, *Vysokomol. Sœdin.*, 1, (3), 1959, p. 443.
(6) M. Litt et M. Szwarc, *J. Pol. Sc.*, 42, 1960, p. 159.
(7) R. Waac, A. Rembaum, J. D. Coombes et M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2026.
(8) F. Wenger, *Makromol. Chem.*, 36, 1960, p. 200.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* $AlBr_3$-Al_2O_3-H_2O *à* 150, 175 *et* 200°. Note (*) de Mmes **Léone Walter-Lévy** et **Hélène Breuil**, présentée par M. Paul Pascal.

Les constituants du système ont été introduits comme précédemment [1] sous forme de solutions de bromure d'aluminium de concentrations diverses et d'alumine $Al(OH)_3$. Les mélanges ont été placés dans des récipients clos et maintenus pendant des temps variables allant de 1 à 500 h, à des températures fixées à 150, 175 et 200°.

A ces températures, les vitesses de réaction sont suffisantes pour que, sauf en solutions extrêmement diluées, l'alumine soit transformée. Elles deviennent infiniment lentes à la température ordinaire et par refroidissement le système final ne change pas de nature, à condition d'éviter la précipitation du sel neutre hexahydraté en n'utilisant que des teneurs en bromure inférieures à celle de la solution saturée, soit 1,9 mole pour 1000 g de solution. Dans ces conditions, il a été possible d'appliquer la méthode des restes à la détermination de la formule des composés, identifiés en outre par des rœntgénogrammes.

Les résultats ont été portés sur des diagrammes triangulaires. Nous donnons l'un d'entre eux, ayant trait à la température de 175°, sur lequel les droites relatives au composé instable sont marquées par des tirets.

L'ensemble des diagrammes a permis de préciser les limites de formation des phases solides en fonction de la teneur en bromure neutre des solutions, qui sera exprimée en mole pour 1000 g.

Il y a toutefois lieu de remarquer que les solutions sont fortement hydrolysées, ce qu'accusent les mesures de pH. Elles sont très complexes. Dans les plus concentrées (1 à 1,9) la solubilité des sels basiques abaisse à des valeurs de l'ordre de 0,75 le rapport stœchiométrique de Br_3 à Al. Celui-ci croît ensuite et s'élève asymptotiquement en fonction de la dilution. Il passe par la valeur 1 correspondant à la neutralité stœchiométrique quand la concentration en bromure est de 0,35 mole. La composition des filtrats acides ne peut plus être portée sur les diagrammes, mais leur teneur en sel neutre diffère très peu de celle donnée par l'origine des droites de restes.

Le composé $AlBr_3$, $2Al(OH)_3$, $6H_2O$, déjà trouvé de 75 à 150° [1], persiste jusqu'à 200° lorsque les concentrations en bromure sont supérieures à 1,7 mole à 150° et 1,8 mole à 175 et 200°.

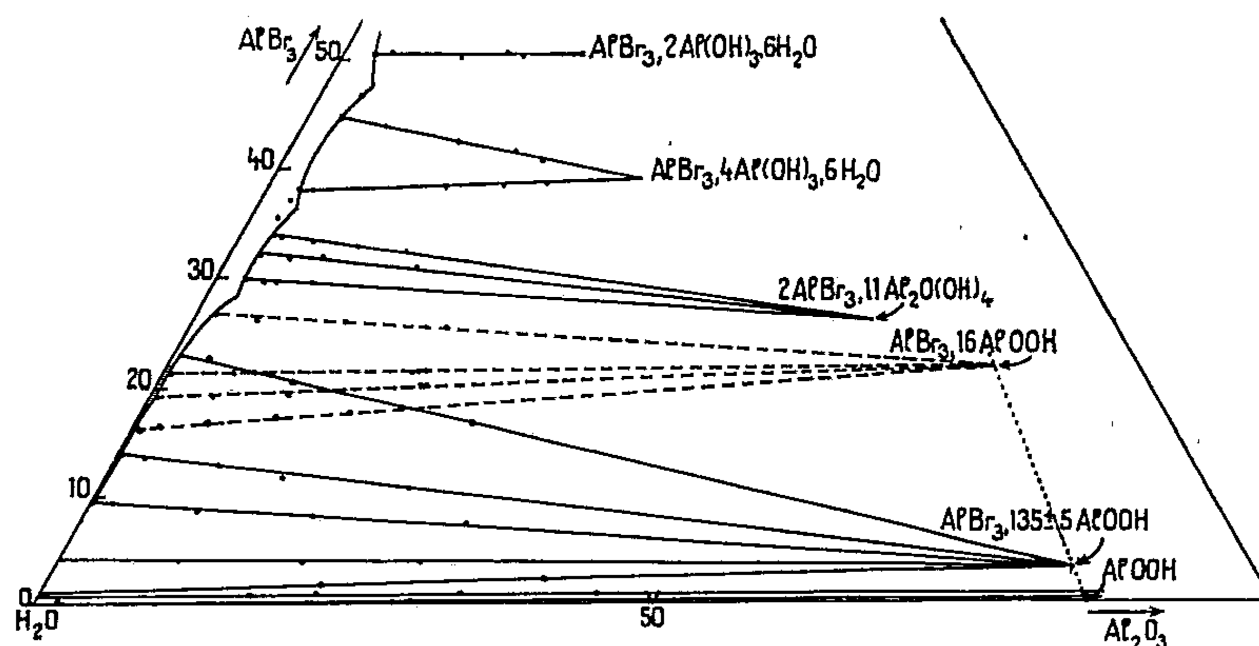
Le bromure $AlBr_3$, $4Al(OH_3)$, $6H_2O$, précédemment défini [1], se rencontre jusqu'à 200°. Les concentrations qui limitent sa zone de formation s'élèvent légèrement en fonction de la température; elles sont en effet comprises entre 1,3 et 1,65 mole à 150°, 1,4 et 1,7 à 175°, 1,4 et 1,75 à 200°.

La formule $AlBr_3$, $10\,Al(OH)_3$ du sel basique déjà entrevu [1] a pu être établie. Le domaine d'existence de ce composé, étroit à 125° (de 1 à 1,2 mole), s'amenuise à 150° (de 1,1 à 1,2) pour disparaître à 175°.

Le bromure $2AlBr_3$, 11 Al_2O_3, 22 H_2O, qui peut s'écrire 2 $AlBr_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$, lui fait suite à 175 et 200°. Sa zone de formation est très exiguë, s'étendant de 1,1 à 1,3 mole à ces deux températures. A 200°, il persiste au bout de 1000 h à la concentration de 1,3 mole, mais à celle de 1,15, il se transforme en un composé très basique.

Le sel $AlBr_3$, 8 Al_2O_3, 8 H_2O ou $AlBr_3$, 16 AlOOH ne prend naissance qu'à partir de 150° et de la concentration minimale de 0,55 mole. Les concentrations maximales, de 0,95 à 150°, 1,0 à 175° et 1,3 à 200°, croissent avec la température.

Ce bromure est instable et donne à 150 et 175° le composé très basique rencontré précédemment. A 200°, à la concentration de 1,15 mole, la transformation se fait par l'intermédiaire de 2 $AlBr_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$. Elle s'arrête à ce stade dans les conditions de stabilité de ce dernier sel (1,3).



Le composé très basique se retrouve au bout de 500 h aux concentrations comprises entre 0,075 et 0,85 mole à 150°, 0,04 et 1,0 à 175°, 0,1 et 1,15 à 200°. Sa zone de formation croît donc avec la température. Les droites de restes qui le concernent, à 150, 175 et 200°, convergent toutes en un point représenté par la formule $AlBr_3$, 135 ± 5 AlOOH. Il semble donc qu'il s'agisse d'un composé défini, malgré la faible teneur en brome (2).

Les phases solides formées à partir de solutions plus diluées, jusqu'à 0,003 mole, sont isomorphes de $AlBr_3$, 135 ± 5 AlOOH et de la boehmite. On peut admettre un remplacement statistique du brome par les hydroxyles, les droites de restes cessant d'être concourantes. Les coordonnées de leurs points de rencontre avec la droite joignant les points représentatifs de $AlBr_3$, 16 AlOOH; $AlBr_3$, 135 ± 5 AlOOH et AlOOH donnent la composition des solutions solides.

La vitesse de réaction diminue quand la dilution augmente. A la limite, dans l'eau pure, la boehmite se forme à l'état de traces seulement au bout d'un mois à 175°, avec un rendement de 94 % au bout de 6 h à 200°.

Les équidistances réticulaires et les intensités correspondantes ont été

données pour les sels à $6H_2O$ [1]. Elles sont les suivantes pour les composés nouvellement identifiés :

$AlBr_3$, 10 $Al(OH)_3$: 9,64 FF; 5,70 f; 5,30 f; 4,83 m; 4,03 m; 3,44 F; 3,03 fff; 2,86 FF; 2,80 ff; 2,64 fff; 2,60 fff; 2,37 fff; 2,30 f; 1,92 fff; 1,90 F; 1,87 fff; 1,81 m; 1,76 fff; 1,44 m; 1,43 fff; 1,40 fff; 1,38 fff; 1,36 fff; 1,31 fff; 1,30 fff; 1,28 fff; 1,25 fff; 1,15 ff; 1,14 ff.

2 $AlBr_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$: 8,67 FF; 4,25 F; 3,62 F; 3,08 ff; 2,85 FF; 2,68 fff; 2,45 ff; 2,34 fff; 2,31 ff; 2,23 fff; 2,09 m; 1,92 ff; 1,89 fff; 1,85 m; 1,80 ff; 1,77 ff; 1,44 m; 1,43 ff; 1,42 fff; 1,39 m; 1,37 fff; 1,35 fff; 1,29 f; 1,15 ff; 1,14 f.

$AlBr_3$, 16 AlOOH : 9,97 F; 7,35 ff; 4,35 ff; 3,92 m; 3,17 F; 2,80 ff; 2,69 ff; 2,60 f; 2,28 ff; 1,84 F; 1,81 fff; 1,44 F; 1,43 ff.

$AlBr_3$, 135 ± 5 AlOOH : 6,12 FF; 3,167 F; 2,347 FF; 1,982 ff; 1,858 FF; 1,770 f; 1,662 m; 1,529 ff; 1,452 f; 1,435 m; 1,397 ff; 1,384 f; 1,310 F; 1,225 fff; 1,210 ff; 1,178 ff; 1,161 ff; 1,133 m; 1,114 fff.

AlOOH : 6,12 FF; 3,167 F; 2,347 F; 1,982 ff; 1,862 m; 1,850 m; 1,771 f; 1,663 m; 1,529 f; 1,453 m; 1,435 f; 1,397 ff; 1,384 f; 1,313 m; 1,307 ff; 1,224 fff; 1,210 ff; 1,179 f; 1,161 f; 1,134 m; 1,114 ff [3].

Les raies caractéristiques, très nettes et très intenses, relatives à la boehmite se retrouvent exactement dans le diagramme d'une bauxite naturelle. Les raies correspondant à $AlBr_3$, 135 ± 5 AlOOH sont plus floues que celles de la boehmite et s'en distinguent par quelques différences d'intensité et de position : les équidistances 1,858 et 1,310 remplacent les doublets 1,862-1,850 et 1,313 — 1,307.

Les diagrammes des phases solides de composition intermédiaire entre le composé très basique et la boehmite varient de manière continue d'un spectre à l'autre. La deuxième raie des doublets devient perceptible quand le rapport d'AlOOH à $AlBr_3$ est de l'ordre de 210.

Par étude du système $AlBr_3$-Al_2O_3-H_2O de 150 à 200°, nous avons donc pu faire apparaître, en fonction de la température et de la dilution, des phases solides de plus en plus basiques, de moins en moins solubles et de moins en moins riches en eau, soient : $AlBr_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O; $AlBr_3$, 4 $Al(OH)_3$, 6 H_2O; $AlBr_3$, 10 $Al(OH)_3$; 2 $AlBr_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$; $AlBr_3$, 16 AlOOH; $AlBr_3$, 135 ± 5 AlOOH et des solutions solides de ce dernier composé et de boehmite AlOOH.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1525.

(2) L'étude des chlorures basiques d'aluminium conduit à des résultats analogues.

(3) Ces équidistances coïncident exactement avec celles données par H. E. SWANSON, R. K. FUYAT et G. M. UGRINIC, *Standard X-ray Diffraction Patterns*, N. B. S. Circular 539, vol. III, 1954, p. 38-40.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Caen.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau borure de manganèse* MnB_4. Note (*) de MM. **Robert Fruchart** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Binder et Post ([1]) viennent d'ajouter un nouveau terme MnB_2 à la liste déjà longue des borures de manganèse : Mn_4B, Mn_2B, MnB et Mn_3B_4. Ces composés ont été préparés et étudiés par de nombreux auteurs [([2]) à ([8])], notamment du point de vue de leur structure par Kiessling ([9]).

Nous confirmons l'existence de la phase MnB_2 qui, comme il a été indiqué ([1]), n'est stable qu'à haute température. Nous l'avons préparée par diffusion à l'état solide, à 750°, de bore électrolytique à 99,5 % et de manganèse électrolytique à 99,5 %. Cette réaction est suivie d'une fusion sous argon au four H. F., en creuset de graphite. Un refroidissement rapide maintient stable à la température ordinaire, le borure MnB_2, paramagnétique.

Les paramètres de la maille hexagonale de MnB_2 sont :

$$a = 3,0081 \pm 0,0005 \text{ Å}, \qquad c = 3,0346 \pm 0,0005 \text{ Å}$$

en bon accord avec ceux déterminés par Binder et Post :

$$a = 3,007 \pm 0,002 \text{ Å}, \qquad c = 3,037 \pm 0,002 \text{ Å}.$$

Le borure MnB_2 refroidi lentement, évolue en donnant le borure Mn_3B_4 et une autre phase. Si lors du premier temps de la préparation, la diffusion à 750° dans l'état solide, on fait croître le rapport B/Mn, du nombre d'atomes de bore au nombre d'atomes de manganèse, au-delà de la valeur 4/3, on s'aperçoit que le composé Mn_3B_4 disparaît progressivement et fait place à une nouvelle phase.

TABLEAU I.

Spectre de diffraction de MnB_4 (K_α *du fer*).

Intensité.	Distances réticulaires (Å).	Intensité.	Distances réticulaires (Å).
tf	3,651	F	1,822
TF	3,507	F	1,752
m	2,683	F	1,727
m	2,583	F	1,720
F	2,492	F	1,668
F	2,481	F	1,529
f	2,315	m	1,483
tf	1,877	m	1,473
F	1,826		

Nous avons établi qu'il s'agissait d'un nouveau borure de formule MnB_4. Le diagramme Debye-Scherrer (tableau I) ne peut s'interpréter par la structure des borures actuellement connus du type MeB_4; ces borures tels

que : YB_4, CeB_4, SmB_4, UB_4, ThB_4 sont quadratiques. On peut penser que le rayon atomique du manganèse, nettement inférieur à celui des métaux de terres rares, de l'uranium et du thorium, impose une structure plus complexe.

La mise en évidence de ce nouveau borure permet d'écrire la réaction de décomposition de MnB_2 :



$$4\,MnB_2 \rightarrow Mn_3B_4 + MnB_4.$$

Le borure MnB_4 est lui-même instable à haute température et donne



$$MnB_4 \rightarrow MnB_2 + 2B.$$

Cette instabilité nous a empêchés de préparer des monocristaux suffisamment bien développés pour déterminer les éléments de symétrie de MnB_4.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) I. Binder et B. Post, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 356.
(2) A. Binet du Jassonaix, *Comptes rendus*, 139, 1904, p. 1209.
(3) E. Wedekind, *Ber.*, 38, 1905, p. 1228.
(4) E. Wedekind, *Ber.*, 40, 1907, p. 1259.
(5) J. Hoffman, *Z. angew. chem.*, 66, 1910, p. 361.
(6) F. Heusler et E. Take, *Trans. Faraday Soc.*, 8, 1912, p. 169.
(7) R. Ochsenfeld, *Ann. Physik.*, 12, 1932, p. 354.
(8) R. Hocart et M. Fallot, *Comptes rendus*, 203, 1956, p. 1062.
(9) R. Kiessling, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 146.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les transformations ordre-désordre dans l'oxyde mixte :* $LiFeO_2$. Note (*) de M. **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre l'intervention de *processus continus* dans une transformation entre deux phases ordonnées. La température de transition ordre-désordre de la phase ordonnée métastable est déterminée.

Les trois formes allotropiques de $LiFeO_2$, (C), cubique désordonnée, (Q_I), quadratique ordonnée stable et (Q_{II}) quadratique ordonnée métastable ont été plusieurs fois étudiées [1] à [4].

Rappelons simplement que dans les structures Q_I et Q_{II} on peut diviser les sites cationiques en quatre familles formant quatre sous-réseaux quadratiques centrés, A_1, A_2, A_3 et A_4. Q_I et Q_{II} diffèrent par leurs paramètres et par la répartition des cations : A_1 et A_2 sont dans les deux cas occupés respectivement par des atomes de fer et de lithium. A_3 dans Q_I est occupé par des atomes de fer, et dans Q_{II} par des atomes de lithium; pour A_4, c'est le contraire (Q_I : Li; Q_{II} : Fe). La transformation $Q_{II} \rightarrow Q_I$ [c'est une monotropie [4]] peut donc se concevoir comme résultant du passage de la moitié des atomes de lithium de A_3 en A_4 et de la moitié des atomes de fer de A_4 en A_3. Les atomes en A_1 et A_2 resteraient fixes.

Cette transformation $Q_{II} \rightarrow Q_I$ a lieu pour des températures inférieures à 580° C. Au-dessus, Q_{II} se désordonne. 580° C apparaît donc comme la température de transformation ordre-désordre de Q_{II}.

Entre 580 et 670° C (température de transition $Q_I \rightarrow$ C) les formes Q_I et C, ne se transforment pas. L'équilibre signalé dans [1] ne correspond donc qu'à une coexistence sans transformation.

Dans $LiFeO_2$, l'ordre n'apparaît donc que par l'intermédiaire de la phase Q_{II} métastable.

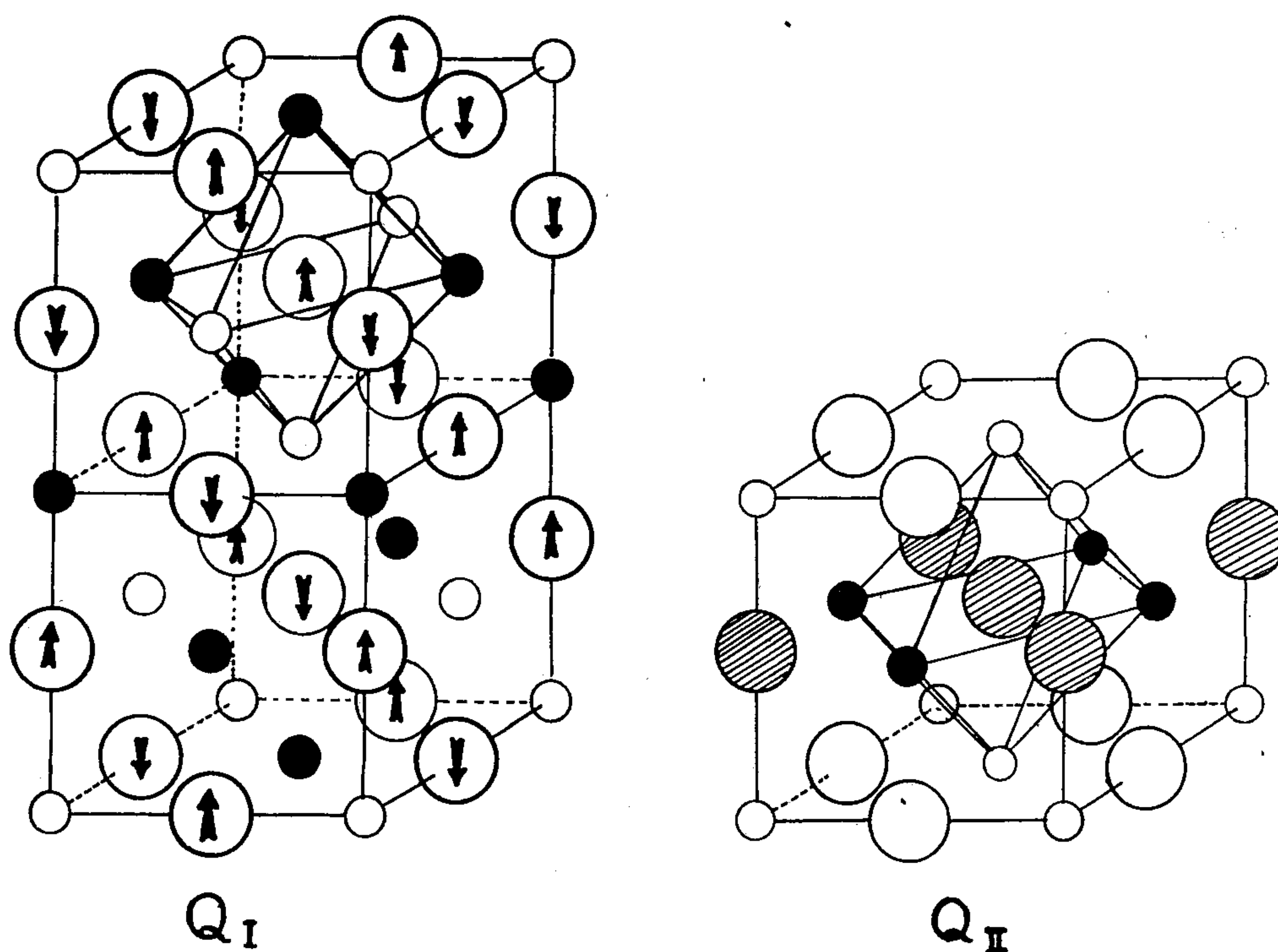
Les phases Q_{II} obtenues par recuit de C au-dessous de 580° présentent entre elles des différences. L'écart à la symétrie cubique $(c/a) - 1$, est variable. Il est mesuré par la différence $\Delta\theta$ entre les angles de Bragg θ (voisins de 25°) des raies (200) et (002) (rayonnement K_α du cobalt). Les indices sont donnés par rapport à la maille cubique ou quadratique, non double suivant *c*.

Cet écart déterminé au diffractomètre (avec balayage à 1°/30 mn) est de 1°,08 dès que Q_{II} apparaît. Il croît jusque vers 1°,35 sans que Q_I apparaisse. Pour des traitements isothermes (de 350 à 470° C) $\Delta\theta$ varie linéairement en fonction du temps entre 1,20 et 1°,30.

Pour des échantillons de même composition et d'histoire thermique identique, on peut mettre en évidence une énergie d'activation. Cette énergie d'activation obtenue en portant log $d\Delta\theta/dt$ en fonction de $1/T$ est de 1,18 eV

environ. Elle ne dépend pas de la composition ni des traitements thermiques préalables.

La difficulté expérimentale principale est d'obtenir des échantillons de composition bien définie, identiques entre eux et rigoureusement homogénéisés. Or, on ne peut chauffer $LiFeO_2$ à température très élevée : dès 750° C, la vitesse de départ du lithium est notable. On a donc homogénéisé les poudres en leur faisant subir des cycles de transformation



Structures des phases Q_I et Q_{II}. Les petits cercles blancs et noirs représentent respectivement les atomes de lithium et de fer. Les cercles de plus forte taille représentent l'oxygène. On a représenté la polarisation des oxygènes dans Q_I. Dans Q_{II}, on a aussi divisé les anions en deux familles suivant la charge globale de l'octaèdre des cations coordinés. Les positions A_1, A_2, A_3 et A_4 sont, dans la maille cubique, respectivement : (1/2, 0, 1/2), (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0) et 0,1/2, 1/2).

$C \rightarrow Q_{II} \rightarrow Q_I \rightarrow C$. Au cours de ces transformations les vitesses de diffusion augmentent et sont favorisées par le mauvais état de cristallisation de Q_{II}.

A partir de $\Delta\theta = 1°,35$, la transformation se complique. Les raies de diffraction X (200) et (002) deviennent asymétriques [*voir* fig. 2 de ([4])]. Elles paraissent résulter de la superposition de deux doublets aux $\Delta\theta$ égaux respectivement à environ 1°,35 et 1°,90. Les raies de surstructure de Q_I apparaissent, puis le doublet s'affine; $\Delta\theta$ est de l'ordre de 1°,90. Les raies de surstructure de Q_{II} ont disparu. Enfin $\Delta\theta$ croît jusque vers 2°,08.

L'énergie d'activation de cette dernière transformation est certainement très supérieure à 1,15 eV, mais sa détermination précise est délicate.

Le début et la fin de la transformation $Q_{II} \rightarrow Q_{I}$ sont donc des processus continus. Intermédiairement, on peut supposer, soit que les vitesses du processus continu sont fortement accélérées, soit qu'on a affaire à un phénomène de germination-croissance.

Dans les deux cas, l'influence des anions apparaît alors comme prépondérante. Ils interviennent, de par leur ordre, dans l'énergie cohésive. On peut voir facilement que leur ordre à grande distance est fortement perturbé par l'échange $Li^{+} \leftrightarrow Fe^{+3}$ en A_3 et A_4.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) F. Barblan, E. Brandenberger et P. Niggli, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 88.
(2) R. Collongues, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 261.
(3) E. Kato, *Bull. Chem. Soc.* (Japon), 31, 1958, p. 108-112.
(4) M. Fayard, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2214.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les di- et triphosphates d'aluminium et de fer trivalent.* Note de M. **Ferdinand d'Yvoire**, présentée par M. Georges Chaudron.

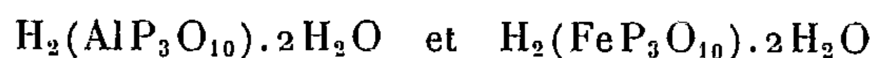
Préparation et évolution thermique de di- et triphosphates d'aluminium et de fer trivalent. Étude du pouvoir d'échange cationique des triphosphates $H_2(AlP_3O_{10}).2H_2O$ et $H_2(FeP_3O_{10}).2H_2O$.

Nous avons montré précédemment (1) que le chauffage à 300-500° de solutions d'alumine ou d'oxyde ferrique dans l'acide phosphorique en excès permet de préparer plusieurs variétés de méta- ou polyphosphates de composition $M^{(III)}(PO_3)_3$. Si l'on porte ces solutions à des températures comprises entre 200 et 280°, il cristallise des di- ou triphosphates acides. Parmi les nombreuses espèces qui peuvent se former, nous avons isolé et étudié :

— les diphosphates $Al_8H_{12}(P_2O_7)_9$ et $FeHP_2O_7$;

— les triphosphates $AlH_2P_3O_{10}$-I et $FeH_2P_3O_{10}$-I, isomorphes,
$AlH_2P_3O_{10}$-II et $FeH_2P_3O_{10}$-II, isomorphes.

Le composé $AlH_2P_3O_{10}$-I a été décrit antérieurement (2) : il fixe à l'air 2 mol d'eau zéolitique. Le sel de fer isomorphe se comporte de même. Nous écrirons les hydrates sous la forme



$$H_2(AlP_3O_{10}).2H_2O \quad \text{et} \quad H_2(FeP_3O_{10}).2H_2O$$

en raison de la mobilité de leurs hydrogènes acides (*voir* plus loin).

Nous étudierons successivement : la préparation de ces composés, la nature de leur anion, leur thermolyse, et le pouvoir d'échangeur de cations des triphosphates $H_2(M^{(III)}P_3O_{10}).2H_2O$.

1. Sans entrer dans le détail des préparations, indiquons que les diphosphates cristallisent à partir de solutions riches en oxyde M_2O_3 ($x = P_2O_5/M_2O_3 = 4$), chauffées vers 240° durant 4 à 5 h ($Al_8H_{12}(P_2O_7)_9$) ou 1 à 2 jours ($FeHP_2O_7$). Les triphosphates se forment à partir de solutions plus acides ($x = 6$ à 12), maintenues 1-2 jours vers 240°. Le triphosphate de fer I cristallise difficilement : nous l'obtenons en ensemençant la solution avec le sel isomorphe d'aluminium. On provoque la cristallisation des triphosphates II en frottant les parois de la capsule.

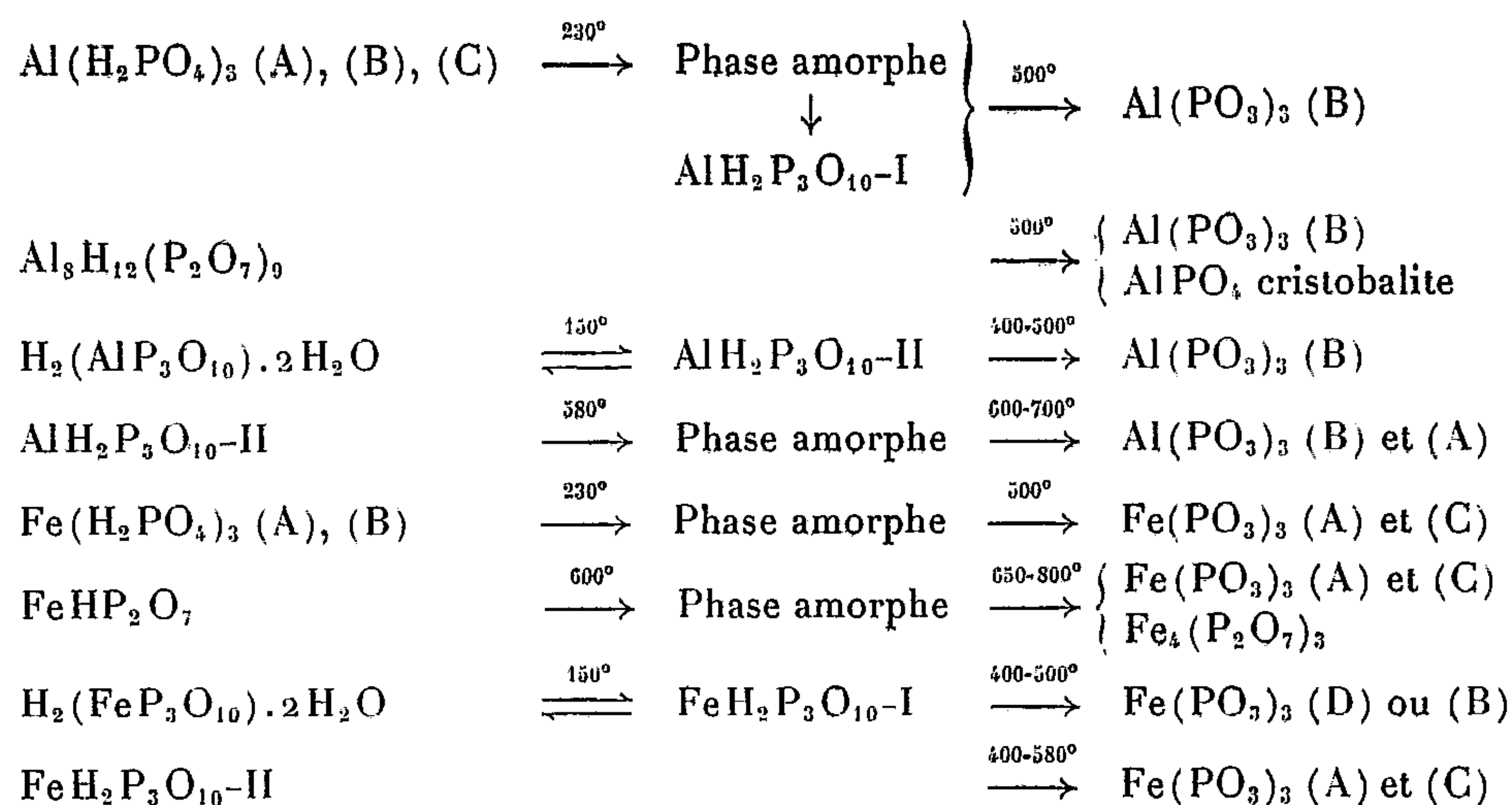
Tous ces composés sont insolubles dans l'eau. $Al_8H_{12}(P_2O_7)_9$ cristallise en lamelles peu biréfringentes, $FeHP_2O_7$ en plaquettes losangiques jaune verdâtre, les triphosphates I en lamelles à allongement positif, et les triphosphates II en prismes clinorhombiques.

2. Les di- et triphosphates de fer précédents ont été caractérisés comme tels par chromatographie (1), et les résultats ont été étendus aux sels d'aluminium isomorphes (triphosphates I et II). Malgré l'absence d'un

phosphate de fer isomorphe de $Al_8 H_{12}(P_2O_7)_9$, nous considérons ce composé comme un diphosphate en raison de sa composition chimique et parce que l'eau qu'il contient est une eau de constitution d'après la température élevée à laquelle elle s'élimine (500°).

3. L'évolution thermique des di- et triphosphates acides est résumée au tableau ci-dessous. Il y figure aussi pour comparaison celle des orthophosphates monométalliques [2].

Évolution thermique des phosphates acides d'aluminium et de fer.



$Al(H_2PO_4)_3$ (A), (B), (C)	$\xrightarrow{230°}$	Phase amorphe ↓ $AlH_2P_3O_{10}$-I	$\xrightarrow{500°}$	$Al(PO_3)_3$ (B)
$Al_8H_{12}(P_2O_7)_9$			$\xrightarrow{500°}$	$Al(PO_3)_3$ (B) ; $AlPO_4$ cristobalite
$H_2(AlP_3O_{10}).2H_2O$	$\overset{150°}{\rightleftharpoons}$	$AlH_2P_3O_{10}$-II	$\xrightarrow{400\text{-}500°}$	$Al(PO_3)_3$ (B)
$AlH_2P_3O_{10}$-II	$\xrightarrow{580°}$	Phase amorphe	$\xrightarrow{600\text{-}700°}$	$Al(PO_3)_3$ (B) et (A)
$Fe(H_2PO_4)_3$ (A), (B)	$\xrightarrow{230°}$	Phase amorphe	$\xrightarrow{500°}$	$Fe(PO_3)_3$ (A) et (C)
$FeHP_2O_7$	$\xrightarrow{600°}$	Phase amorphe	$\xrightarrow{650\text{-}800°}$	$Fe(PO_3)_3$ (A) et (C) ; $Fe_4(P_2O_7)_3$
$H_2(FeP_3O_{10}).2H_2O$	$\overset{150°}{\rightleftharpoons}$	$FeH_2P_3O_{10}$-I	$\xrightarrow{400\text{-}500°}$	$Fe(PO_3)_3$ (D) ou (B)
$FeH_2P_3O_{10}$-II			$\xrightarrow{400\text{-}580°}$	$Fe(PO_3)_3$ (A) et (C)

Ce tableau appelle les remarques suivantes :

a. les phosphates d'aluminium et de fer pour lesquels $1,5 < x < 3$ se dismutent par chauffage : les premiers en $AlPO_4$ et $Al(PO_3)_3$, les seconds en $Fe_4(P_2O_7)_3$ et $Fe(PO_3)_3$, nous n'avons jamais rencontré de diphosphate neutre d'aluminium;

b. plusieurs phosphates des deux cations donnent par décomposition un verre qui cristallise lorsqu'on poursuit le chauffage; d'autres, au contraire, $Al_8H_{12}(P_2O_7)_9$, $AlH_2P_3O_{10}$-I et $FeH_2P_3O_{10}$-I, conduisent à des polyphosphates, $M^{(III)}(PO_3)_3$ (B) ou (D), cristallisés avec une orientation déterminée par rapport aux cristaux du composé initial.

4. En présence de certaines solutions salines, les triphosphates $H_2(M^{(III)}P_3O_{10}).2H_2O$ échangent leurs hydrogènes acides contre des cations métalliques C^{n+}, selon la réaction d'équilibre



$$H_2(M^{(III)}P_3O_{10}).2H_2O + \frac{2}{n}C^{n+} \rightleftharpoons C_{\frac{2}{n}}(M^{(III)}P_3O_{10})\ \text{hydraté} + 2H^+.$$

On peut ainsi obtenir les triphosphates doubles $Ag_2(M^{(III)})P_3O_{10}).2H_2O$ et $Na_2(M^{(III)}P_3O_{10}).2H_2O$ en éluant les triphosphates acides par des solutions concentrées de $AgNO_3$ et NaCl; on régénère le triphosphate acide par élution avec un acide minéral. Avec les ions K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, la lenteur

de la réaction en milieu acide et neutre oblige à opérer en milieu légèrement alcalin pour parvenir à un échange total.

La comparaison des diagrammes X de poudre des triphosphates acides et des triphosphates doubles montre que le remplacement de H^+ par des cations métalliques (comme du reste l'introduction des deux molécules d'eau dans le cristal de triphosphate acide anhydre) ne provoque une dilatation du réseau que dans certaines directions. Ces observations indiquent une structure de type fibreux ou lamellaire.

L'étude des équilibres d'échange entre les ions H^+ du triphosphate acide d'aluminium et les cations monovalents montre que l'affinité des cations pour le triphosphate décroît dans l'ordre $H^+ > Ag^+ \geq Li^+$, $Na^+ >$ (?) NH_4^+, K^+. Cet ordre est celui des potentiels d'ionisation décroissants des éléments H, Ag, Li, Na, K pour la valence 1 (3). Un ordre semblable a été observé pour l'affinité des ions alcalins vis-à-vis d'autres échangeurs à groupements phosphoriques (4), (5).

Voici les premières distances réticulaires des composés étudiés :

$Al_8H_{12}(P_2O_7)_9$: 9,26 Å mF; 5,63 mF; 5,43 fff; 4,93 ff; 4,62 m; 4,52 m; 4,36 mF; 4,23 mf; 4,09 mF; 3,92 f; 3,76 ff; 3,71 FF; 3,65 FFF; 3,53 ff.

$FeHP_2O_7$: 6,74 FFF; 6,43 mf; 4,98 f; 4,51 fff; 4,42 ff; 4,18 fff; 3,95 mf; 3,86 F; 3,76 mF; 3,69 F; 3,64 mf; 3,37 ff; 3,31 mf; 3,20 FFF; 3,07 m.

$Fe_4(P_2O_7)_3$: 8,73 m; 6,11 ff; 5,70 f; 5,65 f; 5,34 FF; 5,13 f; 4,76 mf; 4,65 f; 4,51 mf; 3,95 fff; 3,75 FFF; 3,55 mF; 3,49 fff; 3,21 mF; 3,14 f.

$H_2(AlP_3O_{10}).2H_2O$: 7,91 FF; 5,79 mf; 4,91 FF; 4,53 mF; 4,46 mF; 4,18 mf; 4,00 m; 3,87 m; 3,76 f; 3,48 F; 3,31 FFF; 3,12 f; 3,08 mF; 3,04 mf.

$H_2(FeP_3O_{10}).2H_2O$: 7,96 FF; 5,96 mF; 4,95 FF; 4,64 m; 4,57 m; 4,25 mf; 4,07 mf; 3,95 mf; 3,85 mf; 3,53 mf; 3,39 FF; 3,17 f; 3,11 F.

$AlH_2P_3O_{10}$-II : 6,84 F; 5,70 mF; 5,45 mf; 5,25 F; 4,73 F; 4,63 F; 4,29 F; 4,26 mF; 3,98 mF; 3,65 FF; 3,54 mF; 3,41 ff; 3,37 FFF; 3,33 F.

$FeH_2P_3O_{10}$-II : 6,98 FF; 5,72 F; 5,57 F; 5,39 F; 4,79 FF; 4,70 FF; 4,40 F; 4,38 mf; 4,10 mf; 3,75 m; 3,72 mf; 3,68 FF; 3,59 mf.

(1) F. d'Yvoire, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2182.
(2) A. Boullé et F. d'Yvoire, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 531.
(3) L. H. Ahrens, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2, 1952, p. 155 et 3, 1953, p. 1.
(4) J. I. Bregman et Y. Murata, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1867.
(5) U. P. Strauss et P. D. Ross, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5295.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence du renouvellement de l'atmosphère sur la vitesse de décomposition thermique du carbonate de calcium.* Note de MM. **Maurice Bachelet** et **Michel Christen**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans cette réaction réversible, la vitesse de décomposition dépend principalement de la température et, par conséquent, du transfert de chaleur mais aussi de la présence du gaz carbonique; elle est donc conditionnée par l'allure à laquelle se font les échanges d'énergie et de matière.

Les auteurs de récents travaux ([1]), ([2]) ont insisté sur le phénomène de diffusion de la chaleur.

Ayant constaté au cours d'essais qualitatifs qu'une pression partielle de gaz carbonique, inférieure à la pression d'équilibre empêchait le démarrage de la réaction, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence du renouvellement de l'atmosphère sur la vitesse initiale V_0 de décomposition thermique.

Lors des premiers essais, la thermobalance Chevenard à enregistrement graphique était équipée d'un tube en silice (*fig.* 1 *a*) permettant le contrôle de l'atmosphère par circulation de gaz, et d'un creuset en platine (*fig.* 2 *a*).

La zone de température dans laquelle nous avons opéré nous fut imposée par la vitesse limite du système d'enregistrement graphique. A la température de 670° la pression d'équilibre est faible, 14,2 mm Hg ([3]), ce qui donne une pression partielle inférieure à 0,02. Le mode opératoire ainsi suggéré consiste à faire passer dans le four un mélange gazeux à très faible teneur en gaz carbonique; lorsque l'équilibre de température est obtenu, le courant de gaz carbonique est interrompu et le phénomène réactionnel se développe; la variation de débit qui en résulte n'affecte que très peu l'équilibre de la thermobalance de sorte que cette méthode semble préférable à l'enfournement rapide du creuset ou à la substitution d'azote pur au gaz carbonique pur ([2]).

La courbe enregistrée en fonction du temps (*fig.* 5) présente une courte période d'induction qui subsiste pour de forts débits malgré une élimination rapide des traces de gaz carbonique. On prend pour vitesse initiale le maximum de la pente de la tangente à la courbe.

La courbe $V_0 = F(D)$ obtenue à 670° montre l'existence d'un maximum (*fig.* 3, courbe A). Pour un débit nul il y a une différence $\Delta\theta$ entre les températures du couple T et du creuset C (*fig.* 1 *a*). La mesure de $\Delta\theta$ a été effectuée à l'aide d'un montage différentiel et ses variations en fonction du débit sont indiquées par les courbes I *a* et II *a* (*fig.* 4) respectivement pour des parcours ascendants et descendants des gaz.

L'accroissement de la vitesse V_0 pour les faibles débits est justifié par l'élimination plus facile du gaz carbonique, mais pour de forts débits ascen-

dants l'abaissement de température du creuset amène une diminution de la vitesse.

L'ampleur des variations de $\Delta\theta$ et, par suite, l'importance des corrections à envisager risquant d'entacher les résultats, nous avons conçu le dispositif

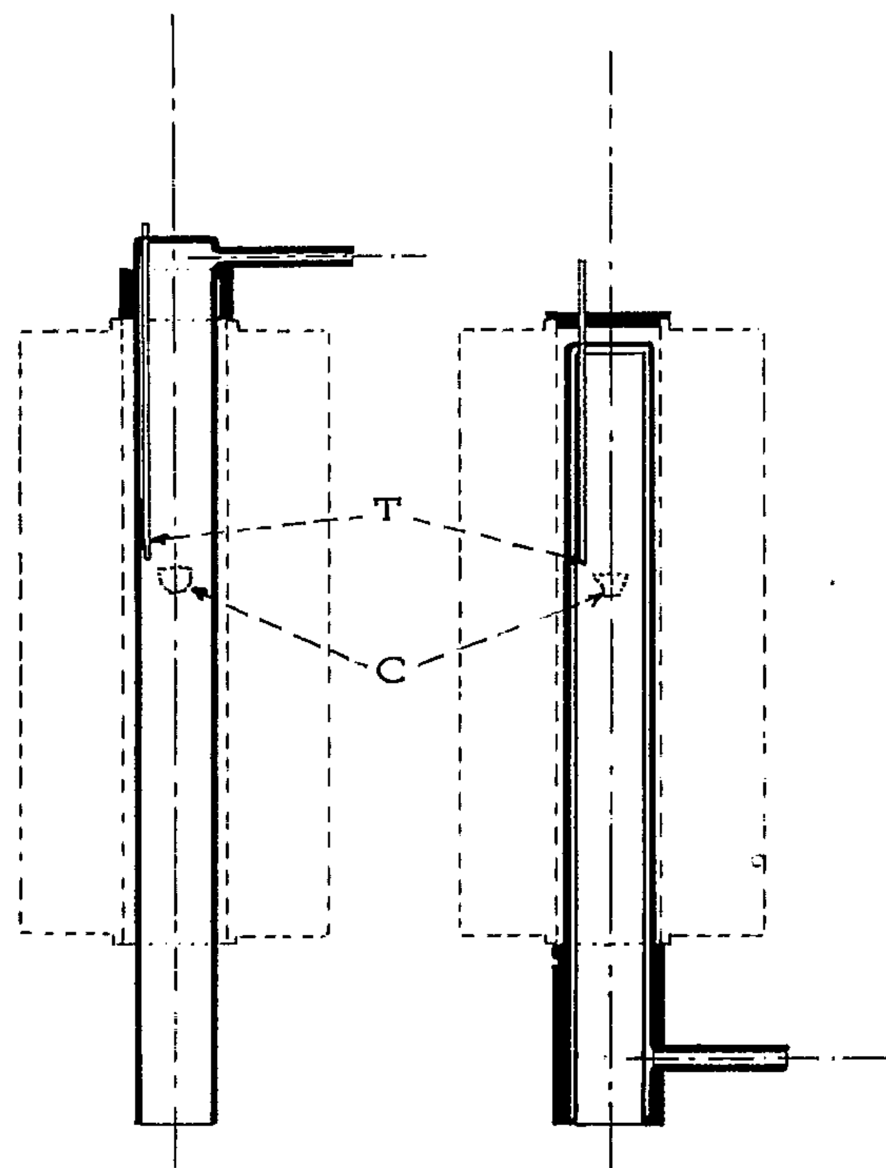


FIGURE 1.a
Echelle 1/6

FIGURE 1.b
Echelle 1/6

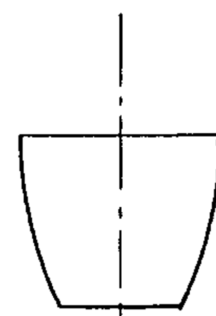


FIGURE 2.a
Echelle 2/3

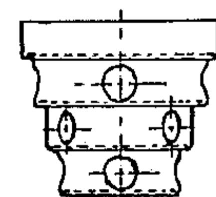


FIGURE 2.b
Echelle 2/3

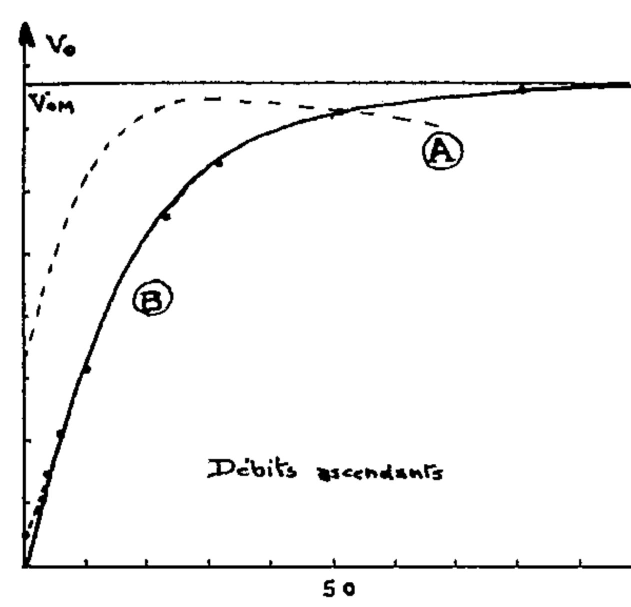


FIGURE 3.
Les ordonnées de la courbe A ont été multipliées par 5

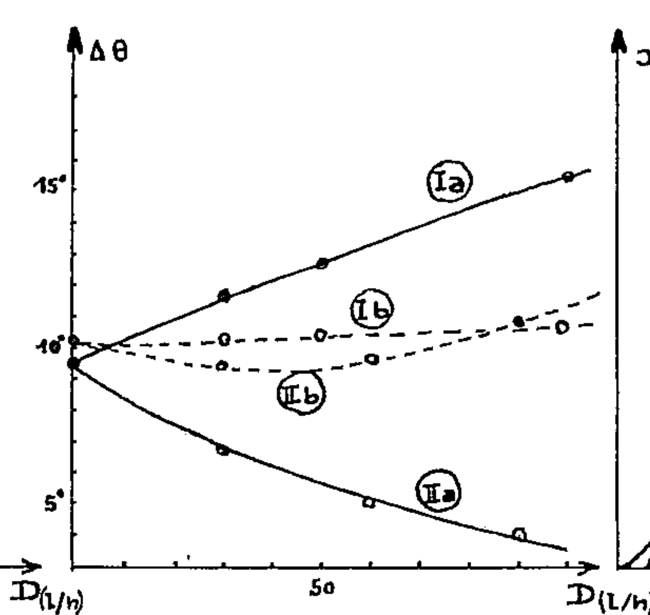


FIGURE 4.
Courbes (I) : parcours ascendant
" (II) : " descendant

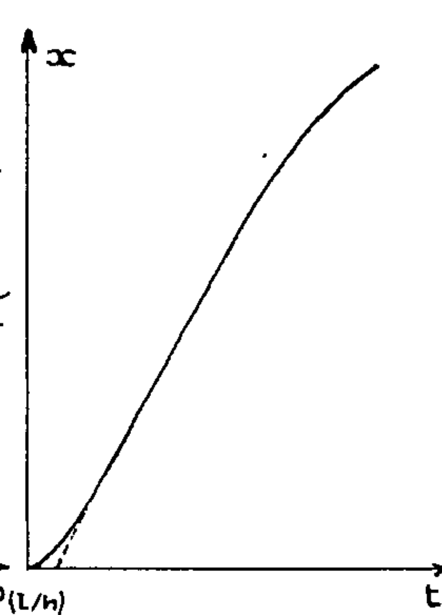


FIGURE 5.

en silice (*fig.* 1 *b*) jouant le rôle de préchauffeur. L'amélioration apportée par ce dernier peut être constatée sur les courbes I *b* et II *b* (*fig.* 4).

D'autre part, afin de favoriser l'élimination du gaz carbonique nous avons imaginé le creuset de platine (*fig.* 2 *b*) à quatre étages garnis de

tamis amovibles dont les parois sont percées de larges orifices. Dans les mêmes conditions opératoires et pour un débit maximal le nouveau creuset multiplie par cinq la vitesse de réaction.

Les résultats obtenus en utilisant ces nouveaux dispositifs sont indiqués sur la courbe B (*fig.* 3).

La variation de V_0 en fonction de D est de la forme

$$V_0 = V_{0m}(1 - e^{-AD}).$$

Cette formule a été établie en vérifiant que l'expression $Y = \text{Log}(1 - V_0/V_{0m})$ varie linéairement en fonction de D.

La droite $Y = AD$ passe par l'origine alors que pour $D = 0$ on trouve une valeur expérimentale non nulle. Ceci provient du fait que pour un débit nul il subsiste des courants de convection et de diffusion. L'utilisation d'une chambre réactionnelle très petite dans laquelle le gaz carbonique resterait en contact du produit permettrait d'annuler V_0.

Nous avons constaté en utilisant de l'air ou de l'azote sec que la forme de l'équation $V_0 = f(D)$ est la même qu'avec de l'air ambiant, mais que la vitesse V_0 est légèrement diminuée, il y a donc une action catalytique de l'eau ([4]). Le rapport entre les vitesses avec le dispositif A sans circulation d'air et le dispositif B avec débit d'air optimal est de l'ordre de 10.

La forme des courbes (variation de masse en fonction du temps) est la même avec les deux dispositifs; la durée des expériences peut donc être notablement diminuée.

(1) H. Mauras, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 260.
(2) P. Vallet et A. Richer, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1020.
(3) Janjic, Briner et Paillard, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 349.
(4) E. P. Hyatt, *Thèse*, Faculté de l'Université d'Utah, août 1956.

(Collège scientifique universitaire de Rouen.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation sélective de sulfures par action de l'hydrogène sulfuré sur des sels et des oxydes de nickel et de cobalt.* Note de Mme **Denise Delafosse** et M. **Pierre Barret**, présentée par M. Louis Hackspill.

Pour la préparation de masses de contact catalytiques, l'action de l'hydrogène sulfuré sur des sels et des oxydes de nickel et de cobalt anhydres a permis d'obtenir sélectivement suivant les conditions expérimentales, les sulfures NiS, NiS_2, CoS_2 et Co_3S_4.

Dans une Note précédente (1), nous avions signalé l'obtention du disulfure de nickel par action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate de nickel anhydre à basse température. La préparation de sulfures en phase solide-gaz dans ces conditions, a été relativement peu étudiée (2) à (6). Nous avons donc entrepris systématiquement l'étude thermodynamique et cinétique des différentes réactions possibles entre H_2S gazeux, ou le mélange H_2S+H_2, et les composés de nickel et de cobalt suivants : $NiSO_4$, $NiCl_2$, NiO, $CoSO_4$, $CoCl_2$ et CoO. Dans cette première Note, nous nous bornerons à décrire le mode opératoire permettant d'obtenir sélectivement les sulfures NiS, NiS_2, CoS_2 et Co_3S_4.

Conditions expérimentales. — Après déshydratation des sulfates et des oxydes dans un courant d'azote à 673° K et des chlorures dans un courant d'HCl à 543° K, on traite ces sels, en lit fluidisé, par un mélange à 50 % d'hydrogène sulfuré et d'azote, sous un débit de 20 l/h environ, à deux paliers de température (500 et 723° K). Les composés obtenus sont ensuite analysés par radiocristallographie à l'aide d'un diffractomètre muni d'un monochromateur à lame courbe, en utilisant la raie K_α du cuivre et par dosage chimique de leurs constituants.

Les résultats expérimentaux sont donnés dans les tableaux I et II.

a. Sels de nickel. — On constate qu'il est possible de préparer sélectivement, à 500° K, soit le disulfure cubique NiS_2 à partir du sulfate de nickel anhydre, soit le monosulfure rhomboédrique NiS, à partir du chlorure de nickel parfaitement anhydre. Si la déshydratation de ce dernier sel n'est pas parfaite, une proportion notable de NiS_2 est susceptible d'apparaître. Il convient donc d'opérer dans des conditions expérimentales très rigoureuses (purification et déshydratation des gaz) pour éviter toute réaction secondaire. A partir de l'oxyde, quelles que soient les conditions de déshydratation, on obtient à 500° K un mélange des deux sulfures NiS et NiS_2. D'ailleurs, les deux réactions n'évoluent pas parallèlement, la proportion en NiS_2 ayant tendance à augmenter en fonction du temps. Nous exposerons ultérieurement d'une façon détaillée cette étude cinétique. Les vitesses moyennes de sulfuration diffèrent notablement suivant la nature du composé de nickel de départ : dans nos conditions expérimentales,

la sulfuration de 5.10^{-2} mole peut être considérée comme complète après 1 h de traitement pour $NiCl_2$, 2 h pour $NiSo_4$ et plus de 20 h pour NiO.

TABLEAU I.

Sel de départ.	Température. (°K).	Temps de sulfuration de 0,1 mol du sel de départ.	Composés obtenus.	Systèmes et paramètres cristallographiques.		Résultat de l'analyse chimique.
$NiSO_4$...	500	3 h 30	NiS_2	Cubique,	$a = 5,687$ Å	$\frac{S}{Ni} = 2$
$NiSO_4$...	723	1 h	NiS_2 +	Cubique,	$a = 5,687$ Å	$\frac{S}{Ni} = 1,35$
			$NiS_{(1+x)}$	Hexagonal	$a = 3,43$ Å ; $b = 5,34$ Å	
$NiCl_2$...	500	2 h 30	NiS	Rhomboédrique	$a_0 = 5,64$ Å ; $\alpha = 116°37$	$\frac{S}{Ni} = 1$
$NiCl_2$...	723	1 h	$NiS_{(1+x)}$ +	Hexagonal	$a = 3,43$ Å ; $b = 5,34$ Å	$\frac{S}{Ni} = 1,2$
			NiS_2	Cubique,	$a = 5,687$ Å	
NiO....	500	2 h 45	NiO	Cubique,	$a_0 = 4,177$	$\frac{S}{Ni_{tot}} = 0,034$
			NiS	Rhomboédrique	$a_0 = 5,64$ Å ; $\alpha = 116°37$	
			NiS_2	Cubique,	$a = 5,687$	
		5 h 45	NiO	Cubique		$\frac{S}{Ni_{tot}} = 0,23$
			NiS	Rhomboédrique		
			NiS_2	Cubique		
	723	2 h 30	NiO (traces)	Cubique,	$a_0 = 4,177$	$\frac{S}{Ni} = 1,1$
			$NiS_{(1+x)}$	Hexagonal	$a = 3,43$ Å ; $b = 5,34$ Å	
			NiS_2	Cubique,	$a_0 = 5,687$ Å	

TABLEAU II.

Sel de départ.	Température (°K).	Temps de sulfuration de 0,1 mole du sel de départ.	Composés obtenus.	Systèmes et paramètres cristallins.	Analyse chimique.
$CoSO_4$......	723	2 h 30	CoS_2	Cubique, $a = 5,529$ Å	$\frac{S}{Co} = 2$
$CoCl_2$......	723	2 h 30	Co_3S_4	Cubique, $a = 9,36$ Å	$\frac{S}{Co} = 1,3$
CoO.......	723	2 h 30	Mélange de sulfures	Co_3S_4 cubique, $a = 9,36$ Å	$\frac{S}{Co} = 1,8$

A 723° K on obtient dans tous les cas un mélange de disulfure cubique NiS_2 et de monosulfure hexagonal (forme stable à haute température), non stœchiométrique $NiS_{(1+x)}$ [7], ce dernier étant toujours prédominant quel que soit le composé de départ.

b. Sels de cobalt. — A 500° K, les sulfures de cobalt sont amorphes et le contrôle de l'analyse chimique par l'analyse radiocristallographique n'est pas possible; nous considérerons donc seulement les résultats obtenus à 723° K. Il est possible d'obtenir sélectivement, soit le disulfure cubique à partir de $CoSO_4$, soit le sulfure cubique Co_3S_4 en partant de $CoCl_2$. Dans le cas de l'oxyde, alors que l'analyse radiocristallographique ne met en évidence que le sulfure Co_3S_4, l'analyse chimique conduit à un rapport $S/Co = 1,8$ ne correspondant à aucun sulfure défini. On peut donc penser qu'on a, en fait, un mélange de sulfures dont certains, amorphes, n'apparaissent pas aux rayons X.

Conclusions. — Bien que nous ayons opéré dans des conditions expérimentales limitées, nous avons établi qu'il est possible d'obtenir sélectivement des masses de contact catalytiques constituées par des sulfures de nickel ou de cobalt, à partir des différents composés cristallisés anhydres de ces métaux. Comme, par ailleurs, la réduction du sulfate anhydre par l'hydrogène conduit au sulfure Ni_3S_2 (8), cette méthode de préparation par action d'une phase gazeuse (H_2S, H_2 ou mélanges de titres variables de ces deux gaz) sur des composés cristallisés de ces métaux, permet d'obtenir sélectivement les principaux sulfures, et présente une grande souplesse pour préparer des masses de contact catalytiques de porosité et de granulométrie variées.

(1) J. Lefebvre, P. Barret et G. Watelle, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2204.
(2) Berzelius, *Akad Handl. Stockholm*, 9, 1881.
(3) Kay, *J. Chem. Soc.*, 37, 1880, p. 728.
(4) Mole, *Ann. Chim.*, Paris, 9, n° 145, 1954, p. 80.
(5) Colleuille, *Thèse Ing. Doc.*, Lyon, 1955.
(6) J. Loriers, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1957.
(7) M. Laffitte, *Bull. Soc. Chim.*, 7-8, 1959, p. 1211.
(8) R. H. Griffith et S. G. Hill, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 177.

CHIMIE MINÉRALE. *Sur le système* MnO_2-CaO. Note de MM. **André Chrétien** et **Hervé Toussaint**, présentée par M. Louis Hackspill.

Identification par spectres de rayons X et par analyse chimique de trois phases cristallines obtenues en combinant dans l'état solide vers 800° le bioxyde de manganèse et la chaux : MnO_3Ca—MnO_4Ca_2—Mn_3O_7Ca.

La connaissance des combinaisons entre le bioxyde de manganèse et la chaux n'a pratiquement pas progressé depuis une cinquantaine d'années, aussi bien pour l'identification des composés formés que pour leurs conditions d'élaboration, hormis deux résultats importants. Coup sur coup, deux phases cristallines ont été identifiées par spectrographie X : MnO_2, CaO ou MnO_3Ca (Harry L. Yakel) (1), et MnO_2, 2CaO ou MnO_4Ca_2 (Ruddlesden et Popper) (2). Mais il s'agit de travaux très limités.

Notre étude a été étendue dans le système MnO_2-CaO, en variant les conditions expérimentales dans une large amplitude : composition des mélanges mis en jeu, température, durée de chauffe.

Le mélange MnO_2-CaO (500 mg), dans les proportions choisies, comprimé en pastille à 15 t/cm^2, est enfermé dans un tube de verre de silice scellé sous vide, puis porté à température fixée, pendant un temps donné. L'ampoule est refroidie lentement, puis son produit est soumis à l'analyse par rayons X, et éventuellement à l'analyse chimique.

1. Les nombreuses expériences faites nous ont donné trois phases cristallines : MnO_3Ca, MnO_4Ca_2, Mn_3O_7Ca. Ces trois phases peuvent coexister en mélanges variables. Elles peuvent aussi se trouver séparées. Voici les conditions à mettre en jeu pour les obtenir pures, et leurs caractéristiques cristallographiques.

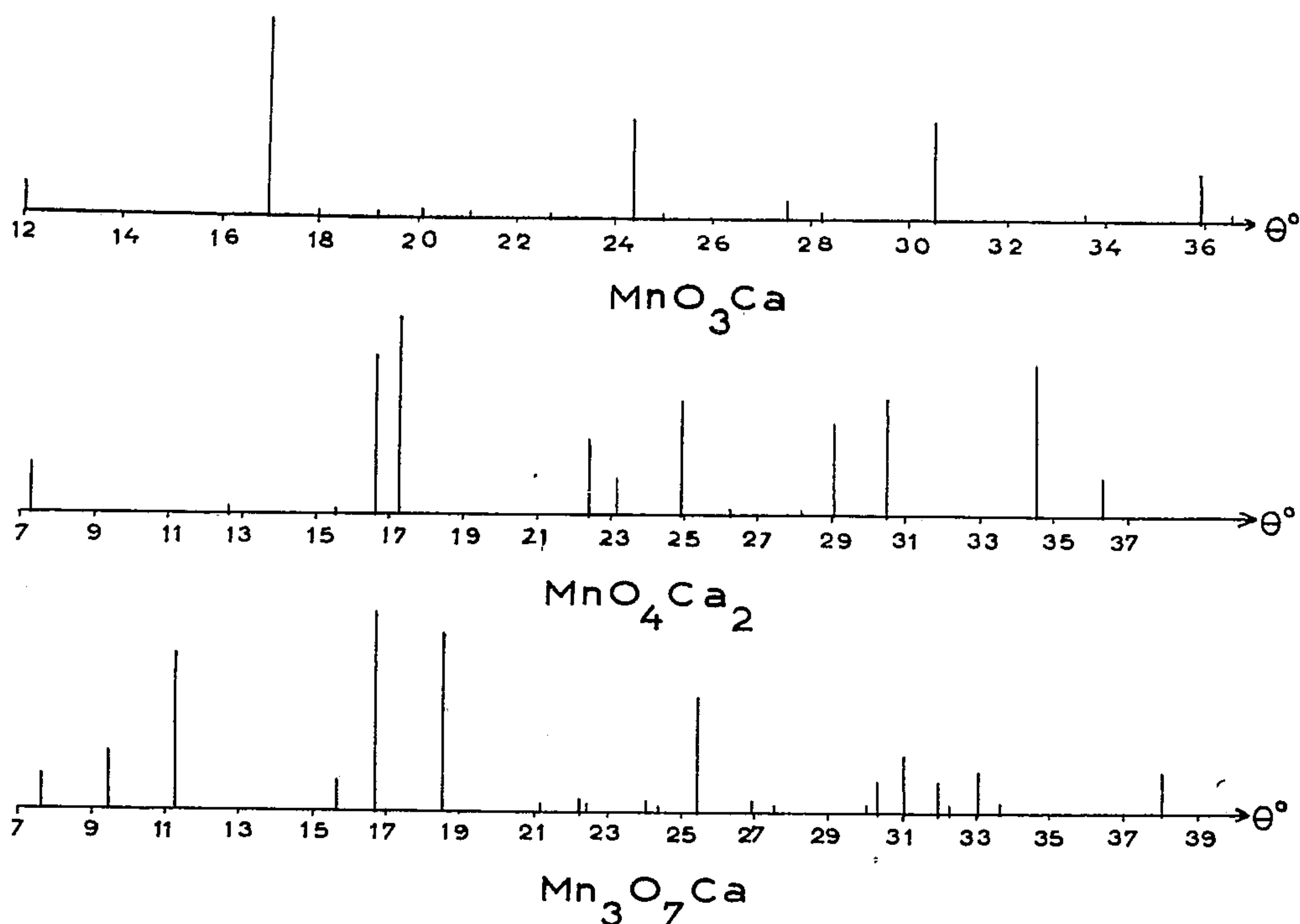
MnO_3Ca. — Ce composé est moins facile à obtenir pur que les deux autres. Les conditions les plus favorables pour le préparer sont : mélange équimoléculaire MnO_2-CaO porté 16 h à 800°; les deux autres composés sont alors en phase faible dans le spectre de rayons X. Si la durée de chauffe n'est pas convenable, insuffisante ou excessive, MnO_4Ca_2 domine en phase forte. MnO_3Ca est cubique simple, avec un paramètre $a = 7,46$ Å. Ce résultat confirme celui indiqué par Harry L. Yakel (1).

MnO_4Ca_2. — C'est le composé le plus facile à obtenir. Il est en phase pure après 6 h de chauffe, à 800°, du mélange $MnO_2 + 2$ CaO. MnO_4Ca_2 donne un spectre Debye simple. Les raies de ce spectre s'accordent avec une symétrie cubique, paramètre $a = 8,53$ Å. La densité déterminée par pycnométrie dans l'eau, sur un produit en pastille, est $d_4 = 3,203$. Cette valeur correspond à 6 mol par maille; on trouve, en effet, $d_{calc} = 3,197$.

Ruddlesden et Popper (2), qui ont caractérisé avant nous la phase MnO_4Ca_2, la décrivent comme quadratique. Leur phase s'identifie à la nôtre pour les raies spectrales. La conclusion de ces auteurs n'est pas compatible avec nos mesures de densité; la valeur calculée pour un composé

quadratique est, en effet, 2,032 pour 1 mol par maille et 4,064 pour 2 mol par maille. Notons que la phase obtenue par les auteurs précités était accompagnée de chaux.

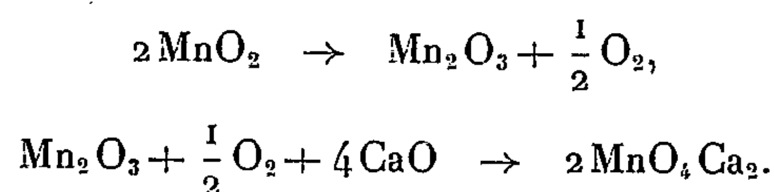
Mn_3O_7Ca. — Ce composé est obtenu pratiquement pur en chauffant le mélange 3 MnO_2 + CaO à 800° pendant 48 h. Il n'apparaît pas si la durée de chauffe est inférieure à 18 h. La densité, déterminée par pycnométrie, est $d_4 = 4,327$. Le spectre Debye peut s'interpréter comme caractérisant aussi bien un composé quadratique qu'un composé hexagonal; densité calculée, pour un composé quadratique : 4,419 avec 10 mol par



maille. Les paramètres seraient : pour un composé quadratique $a = 16$ et $c = 4,57$ Å, pour un composé hexagonal $a = 23,32$ et $c = 6,169$ Å. Le composé Mn_3O_7Ca est ainsi identifié pour la première fois. Un travail ancien très qualitatif, a signalé cinq combinaisons de MnO_2 et CaO correspondant à divers rapports moléculaires, dont 3/1, mais sans en identifier réellement aucune (Rousseau) ([3]).

2. La formation des combinaisons entre MnO_2 et CaO procède en deux temps : dissociation de MnO_2 avec formation de sesquioxyde Mn_2O_3 et libération d'oxygène, réaction des produits de dissociation sur la chaux.

Par exemple, pour le composé MnO_4Ca_2 :



$$2\,MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + \frac{1}{2}O_2,$$

$$Mn_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 + 4\,CaO \rightarrow 2\,MnO_4Ca_2.$$

La première réaction est plus rapide que la seconde; le tube de silice scellé contenant le mélange $MnO_2 + 2\,CaO$ peut éclater, en effet, si le mélange est en quantité suffisante. En aucun cas, nous n'avons obtenu à partir de MnO_2, de composé entre Mn_2O_3 et CaO. Un tel composé pouvait se concevoir comme un intermédiaire, conduisant à MnO_4Ca_2 par fixation d'oxygène. L'addition de chaux à MnO_2 permet donc de faire réagir ce dernier comme s'il n'était pas dissocié, bien au-dessus de sa température de dissociation.

La figure rassemble, pour chacune des trois phases cristallines identifiées dans ce travail, la valeur relative de l'intensité des raies du spectre de diffraction X pour chaque valeur de l'angle θ correspondant. L'angle θ est donné par la relation $\lambda = 2\,d \sin\theta$, dans laquelle λ est la longueur d'onde de la raie K_{α_1} du cuivre.

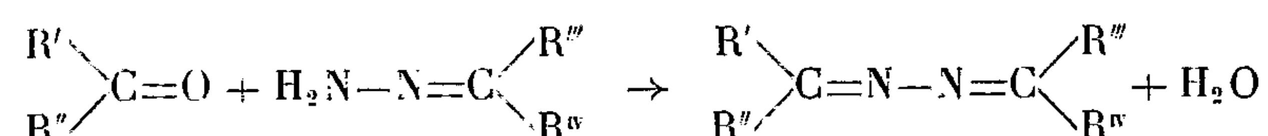
L'analyse chimique des phases cristallines détectées est faite par dosage successifs des éléments Ca et Mn sur une même prise de solution obtenue par attaque nitrique. On utilise la méthode des complexes chélates colorés par emploi de l'éthylène diamine tétra-acétate disodique (« complexon III ») (Körbl et Pribil) (4). Cette méthode est rapide et permet une précision suffisante.

(1) HARRY L. YAKEL Jr., *Acta cristallographica*, 8, 1955, p. 394-398.
(2) S. N. RUDDLESDEN et POPPER, *Acta cristallographica*, 10, 1957, p. 538-539.
(3) G. ROUSSEAU, *Comptes rendus*, 12, 1886, p. 426.
(4) J. KÖRBL et R. PRIBIL, *Chem. Lity*, 51, 1957, p. 1804.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de cétazines à partir de cétimines.* Note (*) de M. **Jacques Guenzet**, présentée par M. Marcel Delépine.

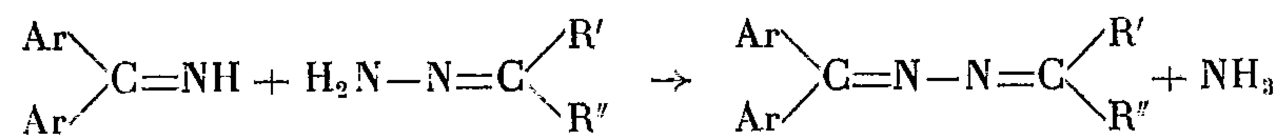
Le groupement $—NH_2$ des hydrazones réagit sur les arylcétimines avec dégagement d'ammoniac et formation, quasi quantitative, d'arylcétazines.

Les cétazines se préparent, le plus souvent, par action d'une cétone sur une hydrazone [1] :



Si la réaction est relativement aisée en série aliphatique, il n'en est pas de même dans la série aromatique; il faut, dans ce cas, opérer sous pression et chauffer 20 à 30 h à 150-160° [2].

Faisant suite à la méthode de préparation des hydrazones de la benzophénone à partir de la diphénylcétimine [3], nous avons tenté d'obtenir les arylcétazines par action d'une arylcétimine sur une hydrazone :



Les essais ainsi effectués montrent que les cétazines se forment avec dégagement d'ammoniac, soit par simple mélange de l'imine et de l'hydrazone dans le cas de la diphénylcétimine, soit par mélange en solution alcoolique dans le cas de la fluorénonimine.

La cinétique, déduite du dégagement d'ammoniac, fait apparaître l'ordre 1, comme dans le cas de la condensation sur la diphénylcétimine des amines primaires [4], des aminoalcools [5], et des hydrazines [3]. La réaction, accélérée par chauffage, dure environ 5 h vers 110° pour les diphénylcétazines.

Après refroidissement, le produit de la réaction est purifié par cristallisation dans l'alcool éthylique.

La diphénylcétimine s'obtient à partir de la benzophénone [4], la fluorénonimine à partir de la fluorénone [6].

Ont ainsi été obtenues *quantitativement* les cétazines suivantes :

Benzophénone-azine $(C_6H_5)_2\,C{=}N{—}N{=}C\,(C_6H_5)_2$. Diphénylcétimine + benzophénone-hydrazone [déjà préparée par une autre voie [7]]. Aiguilles blanches, F 164° C. Analyse : $C_{26}H_{20}N_2$, Calculé %, C 86,63; H 5,59; N 7,77; trouvé %, C 86,52; H 5,65; N 7,66.

Notons d'ailleurs que la benzophénone-hydrazone a été obtenue quantitativement par condensation de la diphénylcétimine et de l'hydrazine $(C_6H_5)_2\,C{=}N{—}NH_2$. Aiguilles blanches, F 98° C. Analyse : $C_{13}H_{12}N_2$, calculé %, C 79,56; H 6,16; N 14,28; trouvé %, C 79,48; H 6,14; N 14,25.

Diphényl-phénylbenzoyl-azine. $(C_6H_5)_2C=N—N=C(C_6H_5)CO—C_6H_5$. Diphénylcétimine + benzile-hydrazone. Aiguilles jaune clair, $F_{déc.}$ 135°, Analyse : $C_{27}H_{20}ON_2$, calculé %, C 83,48; H 5,19; N 7,21; trouvé %, C 83,40; H 5,24; N 7,18.

Diphényl-n heptyl-azine $(C_6H_5)_2C=N—N=CH—(CH_2)_5—CH_3$. Diphénylcétimine + *n*-heptylhydrazone. Aiguilles blanches, F 165° C. Analyse : $C_{20}H_{24}N_2$, calculé %, C 82,14; H 8,27; N 9,58; trouvé %, C 82,00; H 8,37; N 9,50.

Diphényl-diphénylène-azine. $(C_6H_5)_2C=N—N=C(C_6H_4)_2$. Diphénylcétimine + fluorénone-hydrazone et aussi fluorénonimine + benzophénone-hydrazone. Cristaux orangé clair, F 121° C. Analyse : $C_{26}H_{18}N_2$; calculé %, C 87,12, H 5,06; N 7,82; trouvé %, C 87,05; H 5,09; N 7,83.

Il est à remarquer que la *fluorénone-hydrazone* a été synthétisée à partir de la fluorénonimine et de l'hydrazine. $(C_6H_4)_2C=N—NH_2$, F 154° C. Analyse : $C_{13}H_{10}N_2$, calculé %, C 80,38; H 5,19; N 14,42; trouvé %, C 80,40; H 5,21; N 14,40.

Diphénylène-phénylbenzoyl-azine. $(C_6H_4)_2C=N—N=C(C_6H_5)CO—C_6H_5$. Fluorénonimine + benzile-hydrazone. Cristaux rouge foncé, F 161° C. Analyse : $C_{27}H_{18}ON_2$, calculé %, C 83,91; H 4,70; N 7,25; trouvé %, C 83,90; H 4,65; N 7,28.

(*) Séance du 10 octobre 1960.

(1) H. Szmant et Mc Ginnis, *J. Amer. Chem. Soc.*, (2), 72, 1950, p. 2890.

(2) R. Blout, W. Eager et M. Gofstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, (2), 68, 1946, p. 1983.

(3) R. Cantarel et J. Guenzet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3852.

(4) R. Cantarel, *Thèse*, Toulouse, 1942.

(5) R. Cantarel et G. Charles, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 714.

(6) G. Charles, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1960, p. 421.

(7) R. Meyer et D. Pillon (Rhône-Poulenc), U. S. A., 2, 870.206 (20 janvier 1959); Brit., 816.547 (15 juillet 1959).

(*Faculté des Sciences, Poitiers.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de quelques dérivés de la nopinone.* Note (*) de M. **Robert Lalande**, Mlles **Jeanine Feugas** et **Colette Castinel**, présentée par M. Marcel Delépine.

La structure de quelques dérivés de la nopinone a été déterminée au moyen des moments dipolaires et de la spectrographie infrarouge.

La nopinone peut être représentée suivant deux conformations : chaise (I *a*) et bateau (II).

Il semble que la première soit préférable car l'interaction entre l'hydrogène axial du carbone C_3 et le groupe méthylénique est inférieure à celle qui se produit dans (II) entre cet hydrogène et un CH_3 du groupe gem diméthylé. Toutefois, certaines réactions des pinocamphéols sont relatives à la deuxième conformation ([1]).

La conformation (I) étant la plus généralement admise, la substitution sur le carbone C_3 peut s'effectuer en position équatoriale : isomère cis et en position axiale : isomère trans.

Nous avons synthétisé quelques nouveaux dérivés de la nopinone afin d'étudier leur structure conformationnelle.

La nopinone traitée par l'amidure de sodium, puis le chlorure de benzyle en proportions stœchiométriques conduit avec un rendement de 40 % à la benzyl-3 nopinone (I *b*) : $É_{0,2}$ 133-134°; F 50°; $[\alpha]_D$ — 79°,6 (benzène); semicarbazone F 196°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 146-147°. Par hydrogénation catalytique de la benzal-3 nopinone, on obtient la même benzyl-3 nopinone qui a été identifiée à la précédente par le point de fusion, la dinitro-2.4 phénylhydrazone, la semicarbazone et le spectre infrarouge.

Dans les deux cas, nous n'avons pu mettre en évidence qu'un seul dérivé monobenzylé. A cause de l'encombrement au voisinage de C_3, il est permis de penser que le substituant se trouve en position équatoriale qui est la plus favorable. La bromuration de (I *a*) et (I *b*) conduit aux cétones α-halogénées correspondantes pour lesquelles les positions respectives du carbonyle et de l'halogène ont été déterminées.

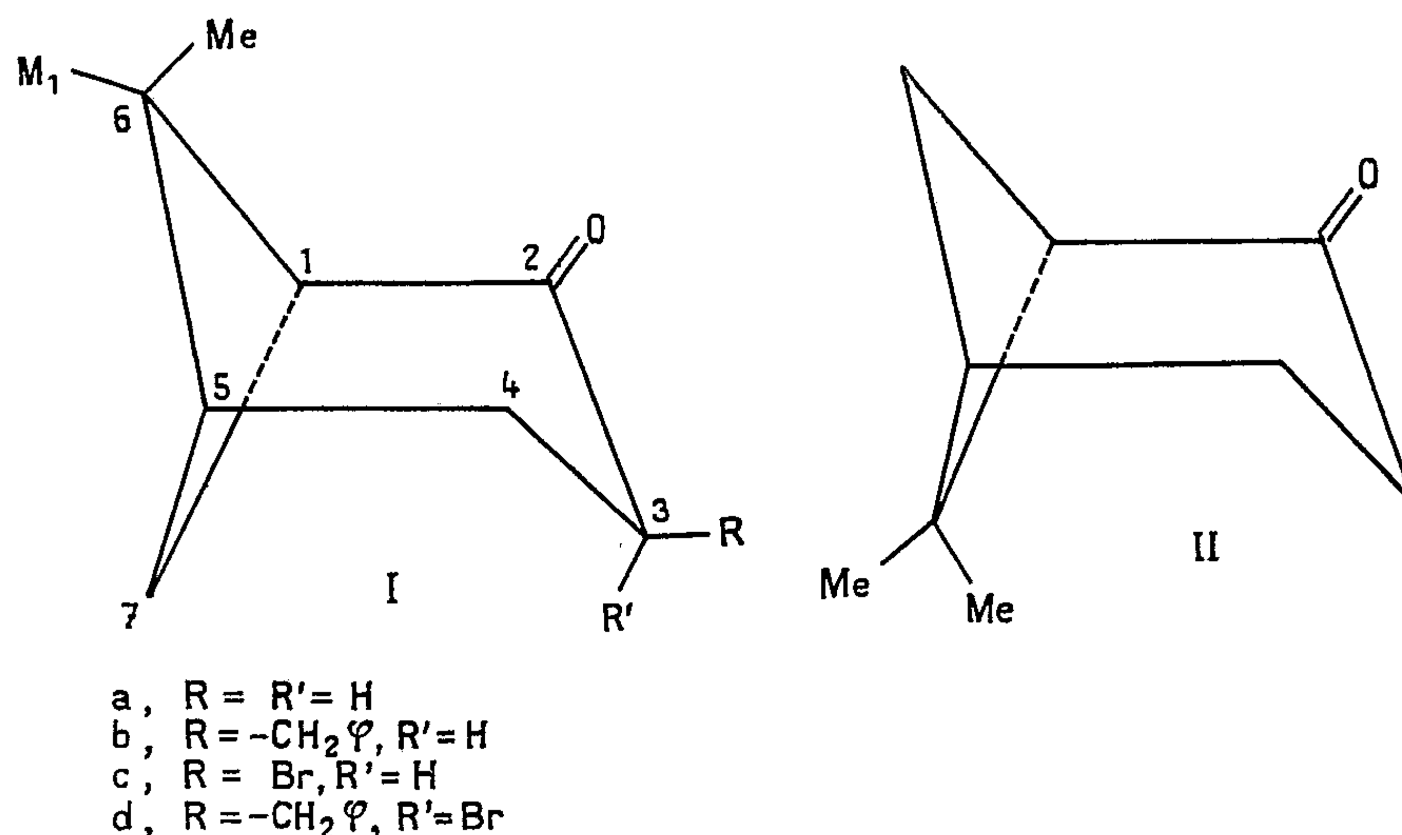
Par action du brome en présence de chloroforme, d'eau et de CO_3Ca à 75° (Rdt 25 %) ou du dibromodioxanne dans le dioxanne à 20° (Rdt 20 %), on isole la bromo-3 nopinone (I *c*) : $É_1$ 110°; F 110°; $[\alpha]_D$ — 7°,9 (benzène). D'autre part, la bromuration de la benzyl-3 nopinone effectuée par le brome en solution chloroformique à 10° conduit (Rdt 65 %) à la benzyl-3 bromo-3 nopinone (I *d*) : F 123°; $[\alpha]_D$ + 55°,2 (benzène).

Les positions de l'atome de brome dans la bromo-3 nopinone et la la benzyl-3 bromo-3 nopinone ont été précisées par la détermination des moments dipolaires et leur spectre d'absorption infrarouge.

Les mesures de capacité ont été effectuées en solution benzénique à 25°

avec un dispositif construit par Kipp et Zonen modifié par Mauret ([2]). On trouve pour (I *c*) et (I *d*) des moments dipolaires respectivement égaux à 4,16 D et 3,04 D.

Les moments théoriques n'ont pu être calculés avec une précision suffisante, les valeurs des angles de valence n'étant pas connues avec exactitude à cause de la déformation introduite par le cycle cyclobutanique. Il semble toutefois, en première approximation, que ces moments sont de même ordre que ceux des cis et trans bromo-2 tertiobutyl-4 cyclohexanones. Pour ces composés, les moments calculés sont de 4,34 D (brome équatorial) et 2,82 D (brome axial) alors que les moments expérimentaux déterminés dans le benzène à 25° sont de 4,27 et 3,20 D ([3]).



Ces résultats nous permettent de situer l'atome de brome en position équatoriale dans la bromo-3 nopinone et en position axiale dans la benzyl-3 bromo-3 nopinone. Par comparaison avec (I *c*), on peut penser que dans la benzyl-3 nopinone, le substituant benzylique se trouve aussi en position équatoriale.

Les spectres infrarouges ont été effectués en solution dans le benzène et le tétrachlorure de carbone (cellule de 0,2 mm) à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau « Perkin-Elmer », modèle 21 équipé d'un prisme de fluorure de calcium. Les résultats concernant la fréquence de vibration du vibrateur C=O sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

	C (mole/l).	Benzène $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}).	CCl_4 $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}).
Nopinone	0,055	1714	1717
Bromo-3 nopinone	0,055	1729	1731
Benzyl-3 nopinone	0,1	1709	1710
Benzyl-3 bromo-3 nopinone	0,1	1714	1715

La variation de fréquence $\nu_{C=O}$ pour (I *c*) par rapport à (I *a*) est de 15 cm^{-1} dans le benzène et 14 cm^{-1} dans CCl_4; elle n'est que de 5 cm^{-1} pour (I *d*)

par rapport à (I b). L'influence sur la fréquence $\nu_{C=O}$ de la position d'un atome d'halogène situé en α d'un groupement carbonyle a été très discutée [4], [5], [6], [7]. Cependant, à la suite des récents travaux d'Allinger sur les cis et trans bromo-2 tertiobutyl-4 cyclohexanones, il paraît maintenant bien établi qu'à l'isomère de plus grand moment dipolaire correspond la fréquence $\nu_{C=O}$ la plus élevée. Nos résultats obtenus par spectrographie infrarouge, associés aux valeurs expérimentales des moments dipolaires de (Ic) et (Id), confirment que la variation de fréquence du carbonyle est plus grande quand l'halogène est en position équatoriale.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) A. K. Bose, *J. org. Chem.*, 20, 1955, p. 1003.
(2) P. Mauret, *Thèse*, Toulouse, 1952.
(3) N. L. Allinger, J. Allinger et N. A. Le Bel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2926.
(4) R. N. Jones, D. A. Ramsay, F. Herling et K. Dobriner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2828.
(5) E. J. Corey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2301.
(6) N. L. Allinger et J. Allinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5476.
(7) M.-L. Josien et C. Castinel, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 801.

(*Institut du Pin, Centre de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

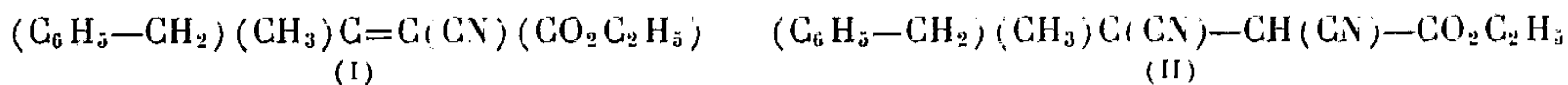
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de l'acide α-méthyl α-benzylsuccinique.* Note (*) de M. **André Foucaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

La préparation et l'hydrolyse de l'α, β-dicyano β-benzylbutanoate d'éthyle ont permis d'obtenir l'acide α-méthyl α-benzylsuccinique ainsi que quelques-uns de ses dérivés azotés.

Dans le but de poursuivre l'étude déjà entreprise ([1]) concernant les relations entre les propriétés chimiques et la dissymétrie de structure, nous avons été amené à préparer l'acide α-méthyl α-benzylsuccinique et à isoler quelques-uns de ses dérivés.

1° La condensation du cyanacétate d'éthyle sur la méthylbenzylcétone, effectuée suivant la méthode de Cope modifiée ([2]), conduit à l'ester (I), déjà signalé dans la littérature ([3]) : Rdt 70 %.

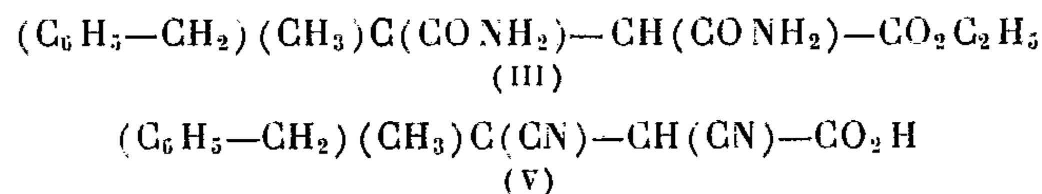
L'acide cyanhydrique, en milieu hydroalcoolique, s'additionne sur (I) et conduit à l'α, β-dicyano β-benzylbutanoate d'éthyle (II), $C_{15}H_{16}N_2O_2$, $É_3$ 186-190°, Rdt 85-90 %.


$(C_6H_5—CH_2)(CH_3)C=C(CN)(CO_2C_2H_5)$ (I) $(C_6H_5—CH_2)(CH_3)C(CN)—CH(CN)—CO_2C_2H_5$ (II)

2° Par action, à froid, de H_2SO_4 concentré, l'ester (II) est transformé en α, β-dicarbamoyl β-benzylbutanoate d'éthyle (III), $C_{15}H_{20}N_2O_4$, F 150°, après recristallisation dans l'éthanol à 95°, Rdt 60 %.

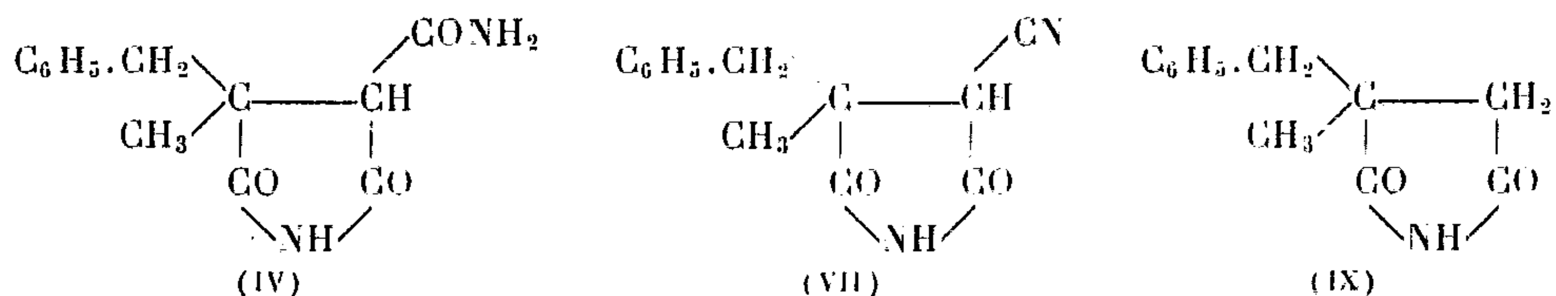
La soude, en solution hydroalcoolique normale, à froid, cyclise quantitativement l'ester (III) en méthyl-3, benzyl-3, carbamoyl-4, pyrrolidine-dione-2.5 (IV), $C_{13}H_{14}N_2O_3$, F 230-232°, après recristallisation dans l'éthanol à 95°.

3° L'hydrolyse alcaline de (II), au moyen d'une solution hydroalcoolique de carbonate de sodium 2N, conduit à l'acide instable (V).


$(C_6H_5—CH_2)(CH_3)C(CONH_2)—CH(CONH_2)—CO_2C_2H_5$ (III)

$(C_6H_5—CH_2)(CH_3)C(CN)—CH(CN)—CO_2H$ (V)

Ce composé se décarboxyle partiellement dans le milieu réactionnel



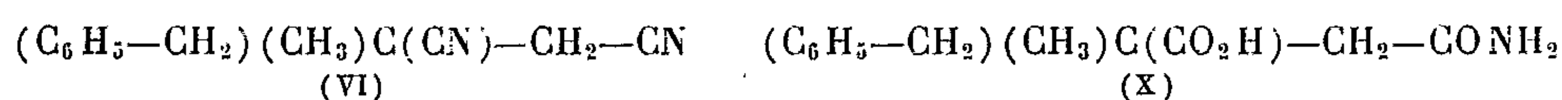
et donne le dinitrile α-méthyl α-benzylsuccinique (VI), $C_{12}H_{12}N_2$, $É_3$ 163-165°. Après 1 h d'ébullition, le rendement en dinitrile est de 20 % environ. Il est de 90 % après 4 h. L'acide (V) non décarboxylé se cyclise,

en milieu acide, et conduit à la méthyl-3 benzyl-3 cyano-4 pyrrolidine-dione-2.5 (VII), $C_{13}H_{12}N_2O_2$, qui cristallise dans l'éthanol à 80°, en longues aiguilles, F 120-122°.

L'action de H_2SO_4 à 93 %, sur ce dernier composé, conduit à l'imide (IV). D'autre part, l'action d'une solution hydroalcoolique de soude N, à l'ébullition pendant 2 h, transforme quantitativement (VII) en méthyl-3 benzyl-3 carboxy-4 pyrrolidinedione-2.5 (VIII), $C_{13}H_{13}NO_4$, qui cristallise dans l'éthanol à 80°, F 194°. Cet acide se décarboxyle aisément, sous vide, en présence d'acétate de cuivre. On obtient ainsi l'imide α-méthyl α-benzyl-succinique (IX), $C_{12}H_{13}NO_2$, F 77-78°, après recristallisation dans l'éthanol à 95°.

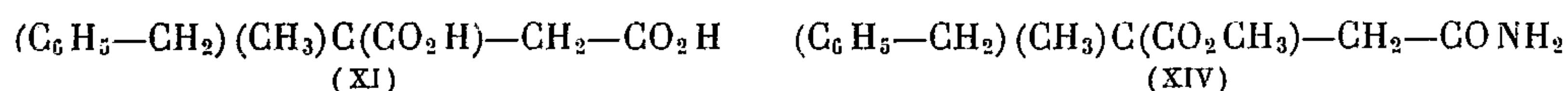
4° L'hydrolyse alcaline totale du dinitrile (VI) conduit au diacide. Elle peut aussi être réalisée par étapes.

a. Par ébullition (1/2 h), avec une solution hydroalcoolique de soude N/5, le dinitrile (VI) conduit à l'imide (IX), Rdt 50 %.


$(C_6H_5-CH_2)(CH_3)C(CN)-CH_2-CN$ (VI) $(C_6H_5-CH_2)(CH_3)C(CO_2H)-CH_2-CONH_2$ (X)

b. L'action, pendant 3 h, d'une solution N/2 de soude, conduit à un mélange d'imide (IX), Rdt 14 %, d'acide-amide α-méthyl α-benzyl-succinique (X), $C_{12}H_{15}NO_3$, F 183-184°, Rdt 44 %, et de diacide (XI), $C_{12}H_{14}O_4$, F 144°, après recristallisation dans le benzène, Rdt 20 %.

c. Enfin, traité par la potasse à 20 % pendant 10 h, (VI) donne le diacide (XI), Rdt 60 %.

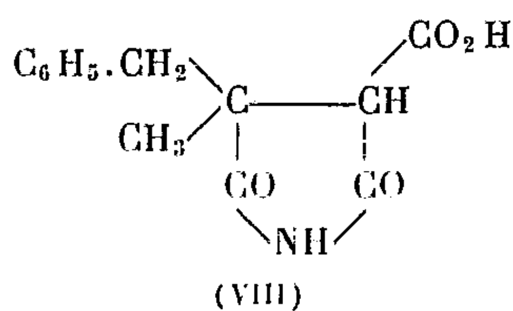

$(C_6H_5-CH_2)(CH_3)C(CO_2H)-CH_2-CO_2H$ (XI) $(C_6H_5-CH_2)(CH_3)C(CO_2CH_3)-CH_2-CONH_2$ (XIV)

Trois dérivés de (X) et (XI) sont aisément obtenus :

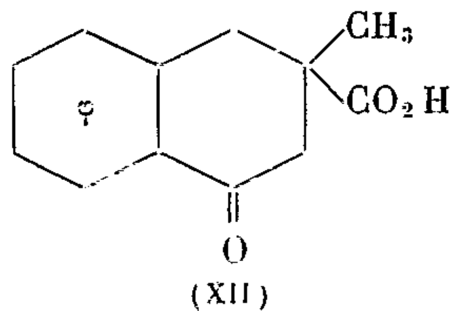
— par action du sulfate diméthylique, le sel de sodium de l'acide (X) est transformé en ester-amide α-méthyl α-benzylsuccinique (XIV), $C_{13}H_{17}NO_3$, qui, recristallisé dans le méthanol, F 112°, Rdt 73 % on cyclise aisément ce composé en imide (IX), par action d'une solution aqueuse de soude N, à froid;

— la déshydratation du diacide (XI) par le chlorure de thionyle conduit à l'anhydride α-méthyl α-benzylsuccinique (XV), $C_{12}H_{12}O_3$, F 58°, après recristallisation dans le tétrachlorure de carbone, Rdt 72 %;

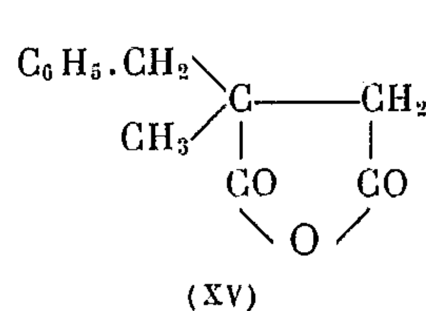
— la méthyl-3 carboxy-3 tétralone-1 (XII), $C_{12}H_{12}O_3$, est obtenue par l'action, à chaud, de l'acide sulfurique concentré sur le diacide (XI); recristallisée dans l'éthanol à 95°, elle fond à 168-170°; dinitro-2.4 phényl-hydrazone : cristaux rouge orange dans le méthanol, F 250°.



(VIII)



(XII)



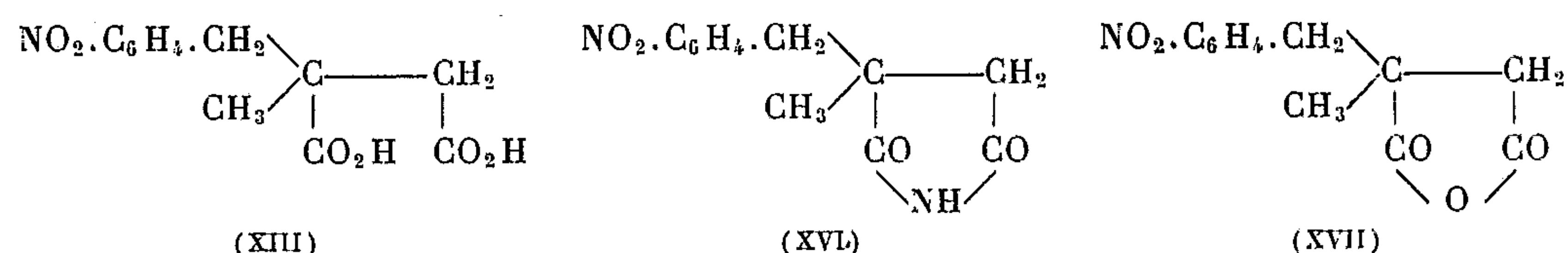
(XV)

Les deux dérivés nitrés suivants ont été préparés par action de HNO_3 ($d = 1,49$) sur le diacide (XI) et l'imide (IX) :

— l'acide α-paranitrobenzyl α-méthylsuccinique (XIII), $C_{12}H_{13}NO_6$; F 192-193° après recristallisation dans le mélange eau-acide acétique, Rdt 50 %;

— l'imide α-paranitrobenzyl α-méthylsuccinique (XVI), $C_{12}H_{12}N_2O_4$, F 133° après recristallisation dans l'éthanol à 80°, Rdt 30 % environ.

Enfin la déshydratation du diacide (XIII) conduit à l'anhydride correspondant (XVII), $C_{12}H_{11}NO_5$, F 118°, après recristallisation dans le mélange benzène-tétrachlorure de carbone, Rdt 75 %.



En conclusion, l'hydrolyse ménagée de l'ester (II) permet d'obtenir de nombreux composés azotés intermédiaires de l'acide α-méthyl α-benzylsuccinique. Cette étude permet également de dégager les particularités suivantes :

1° l'hydrolyse de (VI), contrairement à l'hydrolyse similaire des dinitriles α-phénylsucciniques α-substitués, ne permet pas d'isoler le nitrile-amide succinique;

2° l'acide-amide (X) est stable et facile à isoler, ce qui n'est pas le cas de ses homologues α-phényl α-méthylsucciniques (1).

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) A. Foucaud, *Thèse*, Rennes, 1960.

(2) Ch. Dufraisse, A. Étienne et R. Bucourt, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 779; H. Le Moal, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 736.

(3) W. E. Hugh et G. A. R. Kon, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 775; A. C. Cope, C. M. Hofmann, C. Wickoff et E. Herdenbergh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3452.

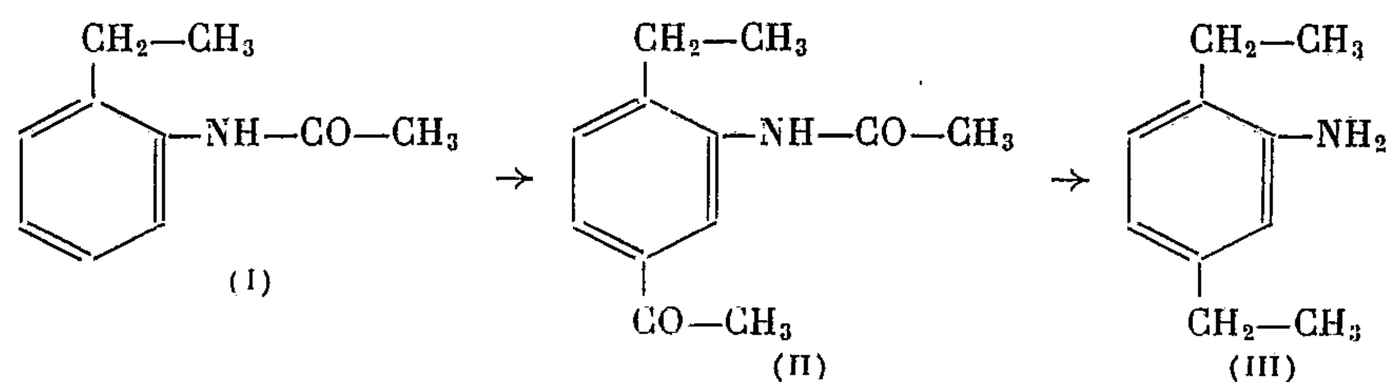
(*Laboratoire de Chimie générale et M. P. C., Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acétylation de l'o-éthylacétanilide par la méthode de Friedel-Crafts.* Note (*) de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï**, **Pierre Jacquignon** et Mlle **Michèle Marty**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est montré que l'acétylation de l'*o*-éthylacétanilide par la méthode de Friedel-Crafts conduit, selon les conditions expérimentales utilisées, soit à une substitution en *para* par rapport au radical éthyle, soit à une substitution en *para* par rapport au groupe acétamino, soit encore à un mélange des deux cétones possibles.

Il a été montré, il y a quelques années, que l'acétylation de l'*o*-méthylacétanilide selon la méthode de Friedel-Crafts et en présence de chlorure d'aluminium, conduit à une substitution en position *para* par rapport au groupement méthyle ([1]), d'autre part, Klingel avait signalé auparavant que l'acétylation en présence de chlorure de zinc, et au moyen d'anhydride acétique remplaçant le chlorure d'acétyle, conduit à une substitution en *para* par rapport au radical acétamino.

Il était alors intéressant d'examiner le comportement de l'*o*-éthylacétanilide (I), homologue supérieur de l'*o*-méthylacétanilide, dans la même réaction, et dans les mêmes conditions expérimentales. Nous avons constaté



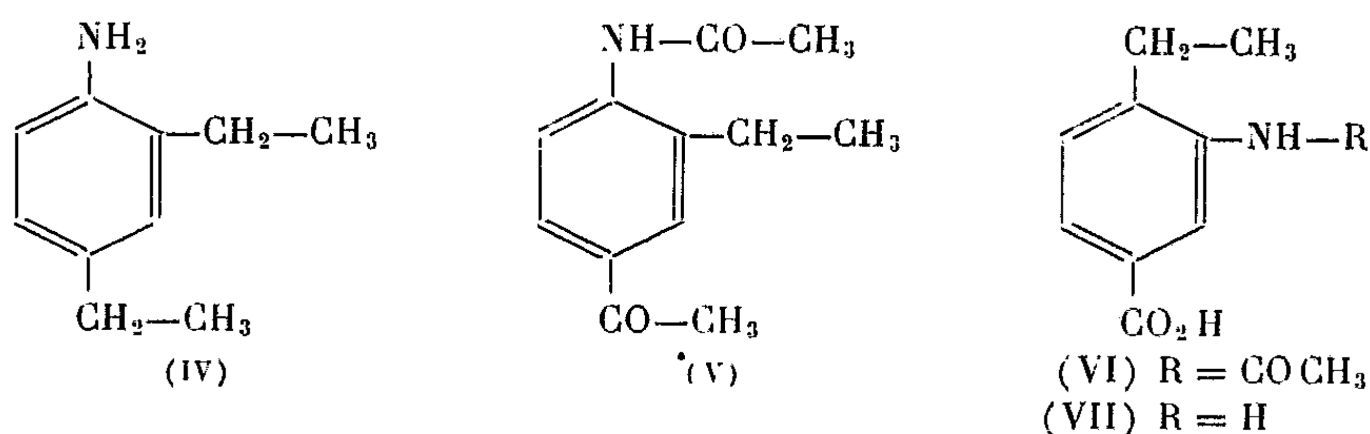
ainsi, que si l'on pratique l'acétylation dans le sulfure de carbone par le chlorure d'acétyle [dans la proportion de 1 mole de (I) pour 1,5] et en présence de faibles quantités de chlorure d'aluminium (1,2 à 1,5 mol), on aboutit à l'*acétyl-5 éthyl-2 acétanilide* (F 97°, $É_{15}$ 220°), avec des rendements allant de 15 à 25 % selon les quantités de réactants et la durée de chauffage au reflux (10 h représente la durée optimale), comme le montre le tableau ci-dessous :

Ordre d'introduction des réactants.	Durée de chauffage (h).	Poids de (I) au départ (g).	Rendements (%).
Cl_3Al ajouté au mélange de (I), de CH_3-COCl, et de CS_2 [750 ml pour 100 g de (I)]...	7	50	15,6
	8,50	50	20
	9	100	21,4
	10	100	25
	10,30	150	14,3
CH_3-COCl ajouté au mélange de (I), de Cl_3Al et de CS_2...	10,30	150	19,6
	14,30	100	18,3
	16	150	16,7

La structure de la cétone (II) a été établie par désacétylation puis réduction de l'aminocétone obtenue en *diéthyl*-2.5 *aniline* (III) au moyen de la méthode de Wolff-Kishner; cette amine a été caractérisée par son dérivé N-acétylé (F 158°,5) et par son dérivé N-benzoylé (F 107°), identiques à ceux obtenus à partir d'un échantillon de diéthyl-2,5 aniline préparé à partir du *p*-diéthylbenzène par nitration puis réduction du diéthyl-2.5 nitrobenzène ainsi isolé ([2]).

Si l'on acétyle au contraire le composé (I) par chauffage avec l'anhydride acétique en grand excès en présence de chlorure de zinc anhydre, on aboutit à une cétone qui, après N-désacétylation et réduction selon Wolff-Kishner, conduit à la *diéthyl*-2.4 *aniline* (IV), que nous avons caractérisée aisément par son dérivé N-acétylé (F 112°) et son dérivé N-benzoylé (F 176°), lesquels étaient déjà décrits dans la littérature ([3]).

Ces résultats étant établis [les détails expérimentaux en seront rapportés dans un autre Recueil ([4])], il convenait de répéter un travail récent de Werner et Ricca ([5]), ces auteurs ayant signalé, sans preuve de constitution, que l'acétylation de (I) (0,3 mol) par le chlorure d'acétyle (0,78 mol) en présence de chlorure d'aluminium (1,69 mol) et d'une petite quantité de sulfure de carbone conduit à une substitution en *para* du radical acétamino. En opérant comme ces auteurs, nous avons abouti à un mélange de la cétone (II) avec des quantités notables de son isomère (V), puisque



par N-désacétylation puis réduction selon Wolff-Kishner, nous avons obtenu un mélange des diéthylanilines (III) et (IV), que nous avons pu résoudre par N- benzoylation et cristallisation fractionnée du mélange des dérivés benzoylés. Ce résultat s'explique aisément en postulant une isomérisation d'une certaine quantité de la cétone (II) en son isomère (V) sous l'action du grand excès de chlorure d'aluminium et de la chaleur dégagée par la réaction.

Nos observations jettent également ainsi un doute sur la structure de l'acide acétamino-4 éthyl-3 benzoïque (F 277-280°) que Werner et Ricca ont obtenu en oxydant leur acétamino-cétone avec l'hypobromite de sodium, et, par voie de conséquence, sur la structure de l'acide amino-4 éthyl-3 benzoïque (F 152-154°) qui en dérive par N-désacétylation. De fait, en oxydant dans des conditions semblables notre acétamino-cétone (II), nous avons obtenu l'acide *acétamino*-3 *éthyl*-4 *benzoïque* (VI), dont le point de fusion (F 275-276°) est presque identique à celui de l'acide équivalent

de Werner et Ricca; notre acide se présentant sous forme de fines aiguilles incolores (de l'éthanol). ($C_{11}H_{13}ON_3$, calculé %, N 6,7; trouvé %, N 6,6); de même, la N-désacétylation de l'acide (VI) conduit à l'acide amino-4 éthyl-3 benzoïque (VII), cristallisant de l'eau en aiguilles incolores F 153° ($C_9H_{11}O_3N$, calculé %, N 8,5; trouvé %, N 8,5), et dont le point de fusion est sensiblement identique à celui de l'acide amino-4 éthyl-3 benzoïque de ces mêmes auteurs.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

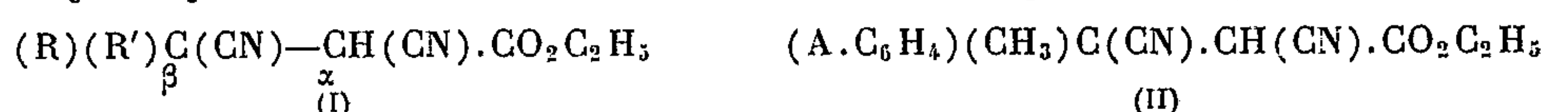
(1) N. P. Buu-Hoï, B. Ekert et R. Royer, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1536.
(2) W. J. Gaudion, W. H. Hook et S. G. P. Plant, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1631.
(3) J. E. Copenhaver et E. Emmet Reid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 3161.
(4) *Cf.* M. Marty, N. P. Buu-Hoï et P. Jacquignon, *J. Chem. Soc.* (sous presse).
(5) L. H. Werner et S. Ricca Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2733.

(*Institut du Radium*, 26, *rue d'Ulm, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrolyse ménagée de quelques β-méthyl β-phényl, α, β-dicyanopropionates d'éthyle substitués.* Note de M. **Robert Carrié**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude de l'hydrolyse ménagée des β-méthyl β-phényl α, β-dicyanopropionates d'éthyle, substitués, en position para, dans le groupement phényle, a permis de généraliser certains mécanismes de réaction et d'isoler de nouveaux dérivés azotés.

L'hydrolyse des esters-dinitriles de formule générale (I)

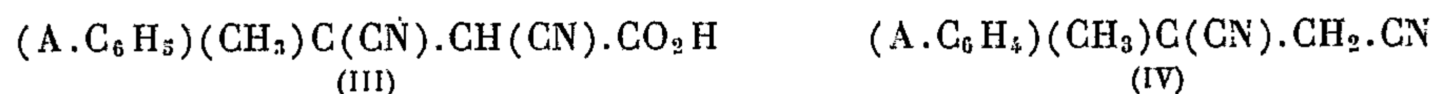


$(R)(R')\underset{\beta}{C}(CN)—\underset{\alpha}{C}H(CN).CO_2C_2H_5$ (I) $(A.C_6H_4)(CH_3)C(CN).CH(CN).CO_2C_2H_5$ (II)

s'effectue suivant un mécanisme antérieurement signalé ([1]), ([2]). Dans le but de généraliser ce mécanisme et de dégager l'influence de la polarité des groupements R et R′ sur la réactivité de ces composés, nous avons été conduit à étudier certains β-méthyl β-phényl, α, β-dicyanopropionates d'éthyle substitués, de formule (II); le substituant A, en position para, pouvant être : NO_2, Cl, H, CH_3, OCH_3, OH, NH_2.

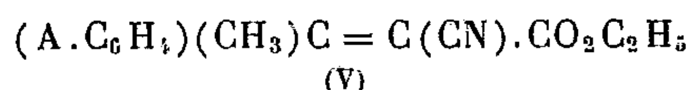
L'introduction d'un substituant, en position para dans le groupement phényle, constitue un moyen de modifier la polarité du groupement R des composés (I), tout en laissant invariants les autres facteurs de structure. La préparation des esters-dinitriles (II) a été décrite précédemment ([3]).

1. Leur hydrolyse effectuée à l'ébullition avec une solution N, de Na_2CO_3 hydroalcoolique, conduit, par l'intermédiaire des acides dinitriles instables (III), aux succinonitriles disubstitués (IV) :



$(A.C_6H_5)(CH_3)C(CN).CH(CN).CO_2H$ (III) $(A.C_6H_4)(CH_3)C(CN).CH_2.CN$ (IV)

Cette hydrolyse alcaline s'accompagne d'une réaction parasite de décyanuration, avec formation d'esters-nitriles éthyléniques de formule (V),



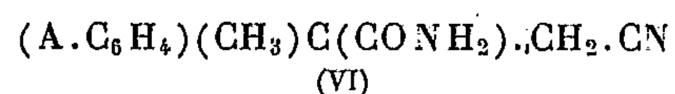
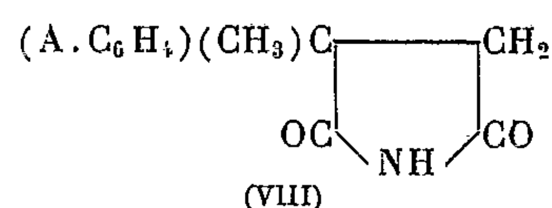
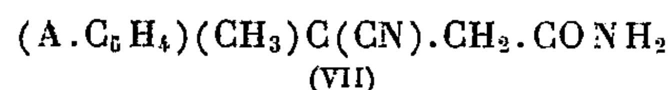
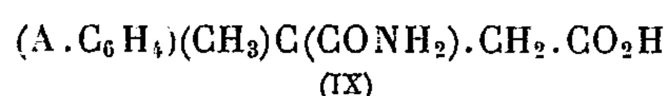
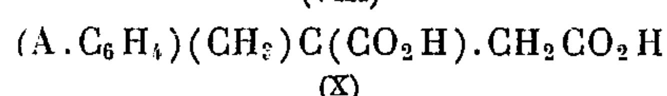
$(A.C_6H_4)(CH_3)C = C(CN).CO_2C_2H_5$ (V)

lesquels se transforment très rapidement dans le milieu. Le passage des esters-dinitriles (II) aux esters-nitriles éthyléniques (V) étant réversible, l'addition de KCN lors de l'hydrolyse améliore le rendement en succinonitriles (IV). Ce rendement passe par un maximum pour une durée convenable de la réaction. L'évolution lente des dinitriles (IV) dans le milieu réactionnel explique ce résultat. Les points de fusion des succinonitriles (IV) obtenus, les rendements maximaux et les durées correspondantes de réaction, figurent au tableau I.

Tableau I.

A...	NO_2.	Cl.	H.	CH_3.	OCH_3.	OH.	NH_2.
F(°)............	139	49	29	49-50	51-52	119-120	69
Rdt (%)........	52-56	75-80	76-80	83-85	81-84	78-81	75-78
Durée (h).......	2,5	3	3	3	2,5	3	2

2. Chauffés à l'ébullition (1/2 h), avec une solution hydroalcoolique de soude N/2, les succinonitriles (IV) conduisent aux amides-nitriles (VI) ou (VII) et aux succinimides (VIII). Lors de cette opération les acides-amides (IX) et les diacides (X) ont pu être isolés et caractérisés :

Le choix entre les structures (VI) ou (VII) pour les amides-nitriles n'est pas définitif. Quel que soit A, ces amides-nitriles et les succinimides (VIII) sont, respectivement, obtenus avec des rendements inférieurs à 25 % et à 45 %. Les caractéristiques physiques de ces composés figurent au tableau II.

TABLEAU II.

A...	NO_2.	Cl.	H.	CH_3.	OCH_3.	NH_2.
(VI) ou (VII) F(°C).......	296-298	247-248	258-260	255-256	249-250	260
(VIII) F(°C).............	159	152	81	102	108	154

(VI) ou (VII) avec $A = OCH_3$ ou NH_2 cristallisent avec une demi-molécule d'eau. Les imides correspondant à $A = H$ et $A = NO_2$ sont déjà signalées dans la littérature.

3. Traités à l'ébullition (1 h), par une solution hydroalcoolique de soude N, les succinonitriles (IV) conduisent à des mélanges de composés (VIII), (IX) et (X). Les imides (VIII) sont obtenues avec des rendements variant de 26 à 30 %. La saponification des dinitriles (IV) pour lesquels $A = OH$ ou NH_2 n'a pas été tentée. Les acides-amides (IX), lorsque $A = H$ ou CH_3 n'ont pas été isolés, mais seulement caractérisés. Les rendements et les caractéristiques des acides-amides obtenus, figurent au tableau III.

TABLEAU III.

A...	NO_2.	Cl.	OCH_3.
F(°C)...	180	197-198	189
Rdt(%)...	29	16	33

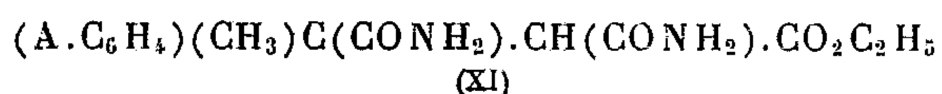
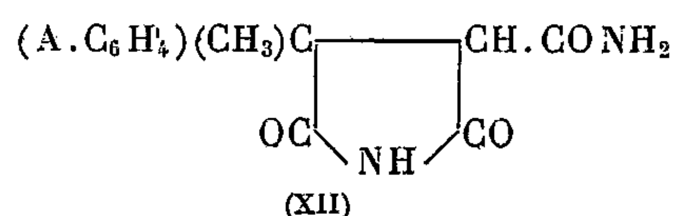
TABLEAU IV.

A...	NO_2.	Cl.	CH_3.	OCH_3.
(XI) F(°C)...	193-194	207-208	174	204
(XII) F(°C)...	235-236	213	186	180-182

L'acide-amide nitré a été préparé pour la première fois par A. Foucaud ([4]).

L'étude des diacides (X) fera l'objet d'une prochaine publication.

4. Par action à froid de H_2SO_4 à 93 % (6 h), les dicyanopropionates d'éthyle (II) étudiés, conduisent aux diamides-esters (XI).

Ces esters-diamides (XI) solubles à froid dans la soude 5 N/4, reprécipitent par addition de HCl au 1/3, sous forme d'imides-amides (XII).

Les caractéristiques des produits préparés figurent au tableau IV.

Les composés non substitués correspondants ont été préparés antérieurement (2).

En conclusion, l'étude précédente a permis de préparer un certain nombre de composés azotés nouveaux, et de dégager les résultats suivants :

a. Les influences électroniques des groupements R et R′ sur la réactivité des esters-dinitriles (I) et des succinonitriles (IV) restent faibles.

b. Il est possible d'isoler des dérivés azotés par saponification ménagée des dinitriles. Tous les succinonitriles disubstitués dissymétriquement, étudiés à jour (l'une des substitutions au moins étant arylée), se comportent de la même façon. Par contre, la saponification du dinitrile phénylsuccinique conduit directement au diacide, sans pouvoir isoler les composés azotés intermédiaires.

c. La cyclisation spontanée en milieu alcalin des diamides-esters du type (XI) est très générale. Seul à notre connaissance, l'homologue β, β-diphénylé (4) fait exception et se transforme en acide-diamide.

(1) H. Le Moal et R. Carrié, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2572.
(2) R. Carrié, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1213.
(3) R. Carrié, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 827.
(4) A. Foucaud, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1960.

(*Laboratoire de Chimie générale et M. P. C., Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Échange du groupe amino entre l'amino-4 résorcine non substituée ou monosubstituée sur son azote et une amine primaire ou l'ammoniaque.* Note de MM. **Robert Lantz** et **Élie Michel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par l'action d'une amine primaire sur le dihydroxy-2.4 amino-1 benzène (amino-4 résorcine) ou de l'ammoniaque sur ce produit monosubstitué sur son atome d'azote on obtient très facilement l'échange des amino des corps en présence. L'amino non substitué ou monosubstitué placé sur le benzène présente donc, comme l'hydroxyle, une réactivité remarquable lorsqu'il existe un hydroxyle en ortho et un autre en para de ce groupe. On déduit des constatations précédentes la démonstration de la constitution des produits de l'action des amines primaires sur le trihydroxy-1.2.4 benzène (1).

Nous avons montré dans deux Notes précédentes (1), (2) que le trihydroxy-1.2.4 benzène (hydroxyhydroquinone) échangeait très facilement son groupe en position 1 avec le groupe amino de l'ammoniaque ou d'une amine primaire. Nous nous réservions cependant de démontrer plus rigoureusement la constitution des produits obtenus avec les amines primaires. C'est ce que nous avons réalisé au cours du travail résumé dans cette Note dont l'objet principal était de rechercher si l'amino se comportait comme l'hydroxyle lorsqu'il se trouvait en position 1 sur le benzène portant un hydroxyle en position 2 et un autre en position 4.

Afin de réaliser ce programme nous avons fait réagir, d'une part des amines primaires choisies dans différentes séries sur le dihydroxy-2.4 aminobenzène (amino-4 résorcine) et d'autre part l'ammoniaque sur ce corps substitué dans son amino par différents radicaux.

La réaction de l'aniline sur le dihydroxy-2.4 aminobenzène a été effectuée de façon très analogue à celle de la même base sur l'hydroxyhydroquinone (2). Nous avons conservé, à la température ordinaire, à l'abri de l'air, une solution aqueuse d'un volume de 50 cm³ contenant 1,6 g de chlorhydrate d'amino-4 résorcine, 1,8 cm³ d'aniline et 1,4 g de carbonate de sodium. Comme dans l'opération avec le dérivé trihydroxylé on constate la formation de cristaux. On les filtre au bout de 8 jours et on les lave à l'eau, en opérant sous atmosphère d'azote. Après les avoir essorés on les dissout dans du benzène puis on élimine ce solvant par distillation, en même temps que la petite quantité d'eau restante, en terminant sous pression réduite d'azote. Le résidu obtenu recristallisé dans l'hexane est identique au dihydroxyphénylaminobenzène résultant de la condensation de l'aniline avec le trihydroxy-1.2.4 benzène. Il fond en effet à la même température, 85-86°, que ce corps et que son mélange avec lui. Son phénylamino ne peut être qu'en position 1 car il a remplacé le groupe amino de l'amino-4 résorcine. Il est donc constitué par du dihydroxy-2.4 phénylaminobenzène (dihydroxy-2.4 diphénylamine) de formule (I) avec $R=C_6H_5$.

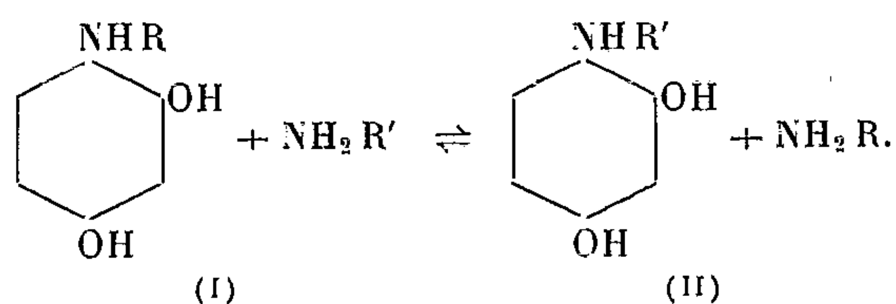
Nous avons également fait réagir, dans des conditions semblables, l'amino-4 résorcine avec la *n*-pentylamine et avec la cyclohexylamine en opérant cependant à 37° pendant 10 jours. De petites portions aliquotes de la solution réactionnelle acidulée par l'acide chlorhydrique sont ensuite prélevées pour effectuer des chromatographies sur papier (Whatman n° 1) en comparaison avec des quantités connues de corps de référence. On utilise comme éluant un mélange benzène, alcool méthylique, alcool isoamylique, acide chlorhydrique 2 N (35, 35, 17,5, 12,5 en poids) et comme révélateur, soit une solution de carbonate de sodium, soit une solution de diméthylbenzaldéhyde dans l'acide chlorhydrique dilué (réactif d'Ehrlich). On constate ainsi que l'amino-4 résorcine a complètement disparu et qu'il s'est formé les mêmes dihydroxyaminobenzènes substitués que dans les réactions correspondantes effectuées avec le trihydroxy-1.2.4 benzène. Comme ces corps ont nécessairement leur groupe amino en position 1, ce sont respectivement : le dihydroxy-2.4 *n*-pentylaminobenzène et le dihydroxy-2.4 cyclohexylaminobenzène.

Les réactions inverses ont été effectuées en conservant pendant une semaine à 37° des solutions aqueuses contenant du chlorhydrate de dihydroxy-2.4 diphénylamine ou du chlorhydrate de dihydroxy-2.4 cyclohexylaminobenzène ou du chlorhydrate de dihydroxy-2.4 *n*-pentylaminobenzène et un grand excès d'ammoniaque (0,05 mol du chlorhydrate; 0,5 mol d'ammoniaque pour 1000 cm^3). Les solutions sont ensuite acidulées et examinées par chromatographie sur papier en opérant comme il a été indiqué ci-dessus. On constate ainsi la formation d'aniline dans la première opération et dans toutes les trois la disparition de la majeure partie de l'amine initiale et l'apparition de fortes quantités d'amino-4 résorcine. Nous avons en outre caractérisé l'aminorésorcine des deux premières réactions en la transformant en dérivé triacétylé que nous avons isolé en opérant de la manière suivante :

Après addition d'un grand excès d'anhydride acétique dans la solution réactionnelle non acidulée, on l'alcalinise en lui ajoutant progressivement de la soude caustique, puis on l'extrait au moyen de chloroforme afin d'en éliminer le dérivé acétylé de l'amine déplacée. On l'acidule ensuite, on lui ajoute encore un excès d'anhydride acétique, puis une quantité suffisante de bicarbonate de sodium pour obtenir le pH 7 et finalement on l'extrait une nouvelle fois par du chloroforme. La solution dans ce solvant, distillée à sec, fournit un résidu qu'on cristallise dans un mélange à volumes égaux de benzène et d'heptane. Les cristaux obtenus provenant de la réaction effectuée avec le dihydroxy-2.4 cyclohexylaminobenzène fondent à 111° et ceux provenant de la dihydroxy-2.4 diphénylamine recristallisés dans le mélange de solvants précédent à 110-111°. Les uns et les autres mélangés avec un dérivé triacétylé, de point de fusion 111-112°, préparé avec l'amino-4 résorcine de référence fondent à 111°.

De ce qui précède, il résulte l'existence de deux réactions inverses qu'on

peut représenter par le schéma suivant dans lequel R représente l'atome d'hydrogène et R′ un substituant organique :



Ces deux réactions doivent conduire à un état d'équilibre car elles ont lieu dans des conditions très voisines. On peut déduire de l'existence de cet équilibre qu'il s'en produirait également un, si l'on mettait en présence une amine primaire et un dihydroxy-2.4 aminobenzène substitué sur son azote par un reste différent de celui de l'amine. Cet équilibre serait représenté par le schéma précédent, dans lequel R désignerait, non plus l'atome d'hydrogène, mais, comme R′, un radical carboné.

En apportant la preuve qu'on obtient les mêmes produits par l'action des amines primaires sur le dihydroxy-2.4 aminobenzène et sur le trihydroxy-1.2.4 benzène, nos expériences montrent que dans ce dernier corps, l'hydroxyle réactif est celui placé en position 1. Elles permettent ainsi de démontrer l'hypothèse faite antérieurement (1).

(1) R. Lantz, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2045.

(2) R. Lantz et E. Michel, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2195.

(*Laboratoires*, 13, *rue Gabriel-Péri*, *La Courneuve*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode d'addition du triéthylsilane aux cétones.* Note de MM. **Raymond Calas**, **Émile Frainnet** et **Jean Bonastre**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent une méthode d'addition simple, donnant de bons rendements, qui semble permettre d'autre part, avec des cétones éthyléniques, l'addition sélective d'un hydrogénosilane sur le groupement carbonyle.

L'addition photochimique d'hydrogénosilanes au groupement carbonyle des cétones a été signalée pour la première fois par MM. R. Calas et N. Duffaut [1].

Cette réaction est souvent facile avec le trichlorosilane et le triphénylsilane, mais toujours beaucoup plus lente avec le triéthylsilane [2], [3] qui réagit parfois très difficilement avec certaines cétones, telle l'orthométhylcyclohexanone [3]. Enfin certaines cétones n'ont donné lieu pratiquement à aucune addition photochimique des hydrogénosilanes; tel est le cas par exemple de l'acétophénone [4].

La méthode d'addition indiquée ici consiste à catalyser la réaction par certains chlorures métalliques, les meilleurs résultats ayant été obtenus avec le chlorure de zinc. Quand on conduit l'opération à température peu élevée, de l'ordre de 100°, on obtient de bons rendements en produit d'addition.

Cette méthode nous a permis, en particulier, de fixer aisément le triéthylsilane sur l'orthométhylcyclohexanone et sur l'acétophénone.

D'autre part, la méthode semble présenter l'avantage de permettre, dans le cas de cétones éthyléniques, la fixation sélective du triéthylsilane sur le groupement carbonyle, la double liaison éthylénique étant respectée. Nous avons vérifié en particulier que le cyclohexène ne fixe pas, dans les mêmes conditions, le triéthylsilane.

L'expérience a été réalisée avec la méthyl-2 heptène-2 one-6. Le dérivé d'addition du triéthylsilane à cette cétone s'est révélé identique (analyses, constantes physiques, spectres infrarouges et Raman) à l'alcoxysilane résultant de l'action du triéthylchlorosilane sur le méthyl-2 heptène-2 ol-6 préparé par réduction d'une partie de l'échantillon de méthyl-2 heptène-2 one-6 qui avait servi à l'addition catalytique du triéthylsilane.

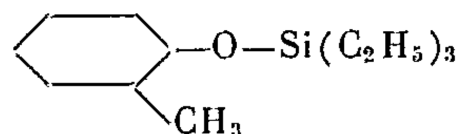
Propanone. — Après 24 h de chauffage, au bain d'huile à 100°, de 0,1 mole de propanone et de 0,1 mole de triéthylsilane en présence de 0,5 g de chlorure de zinc anhydre, on obtient, avec un rendement de 78 %, l'isopropoxytriéthylsilane : $(CH_3)_2CH—OSi(C_2H_5)_3$; $É_{760}$ 159°; n_D^{20} 1,4141; d_4^{20} 0,807; calculé pour $C_9H_{22}OSi$, R. M. 54,2, Si % 16,27; trouvé R. M. 53,9, Si % 16,4.

Par scission de ce dérivé au moyen de chlorure d'acétyle, en présence de chlorure de zinc, on obtient les deux composés attendus : triéthyl-

chlorosilane et acétate d'isopropyle. Par ailleurs, l'identification a aussi été réalisée par comparaison (constantes physicochimiques et spectres infrarouges) avec le dérivé résultant de l'action du bromure d'éthylmagnésium [4] sur l'isopropoxytrichlorosilane obtenu par addition de $HSiCl_3$ sur la propanone sous l'influence des radiations ultraviolettes [1].

Cyclohexanone. — Dans les mêmes conditions on obtient, après un chauffage de 48 h à 95°, le cyclohexoxytriéthylsilane (Rdt 87 %), $C_6H_{11}—O—Si(C_2H_5)_3$, $É_{20}$ 113-115°; n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 0,878; calculé pour $C_{12}H_{26}OSi$, R. M. 64,4, Si % 13,08; trouvé R. M. 65,1, Si % 13,0. Il a été vérifié que ce dérivé est scindé par le chlorure de l'acide paranitrobenzoïque en triéthylchlorosilane et en paranitrobenzoate de cyclohexyle (F 49°).

Orthométhylcyclohexanone. — Après 24 h au reflux, on obtient du méthyl-2 cyclohexoxytriéthylsilane :

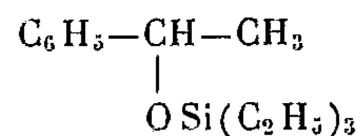


Rdt 50 %; $É_{15}$ 130°; n_D^{20} 1,4418; d_4^{20} 0,859; calculé pour $C_{13}H_{28}OSi$, R. M. 70,58, Si % 12,23; trouvé R. M. 70,20, Si % 12,5.

Cet alcoxysilane est scindé par le chlorure de l'acide paranitrobenzoïque en triéthylchlorosilane et en paranitrobenzoate d'orthométhylcyclohexanol (apparemment trans), F 64-65°; d'ailleurs la saponification de cet ester conduit à de l'orthométhylcyclohexanol dont les constantes et les spectres infrarouges permettent de l'identifier au dérivé trans.

Il est à noter qu'on obtient une proportion importante de méthyl-1 cyclohexène-1-(2) résultant de l'élimination de $(C_2H_5)_3SiOH$ dont on peut penser qu'elle intervient essentiellement ou uniquement à partir de la forme cis.

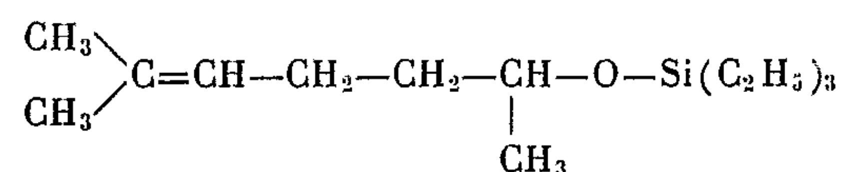
Acétophénone. — Quand la réaction est réalisée à la température de reflux du mélange, on n'obtient, après 10 h de chauffage, que de l'hexaéthyldisilylmonoxane et des résidus indistillables; ce résultat semble dû à la décomposition du produit normal d'addition. En effet, si la réaction est effectuée à 95°, on obtient après 150 h de chauffage le dérivé attendu



Rdt 40 % (78 % par rapport aux produits transformés), $É_{15}$ 130-132°; n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 0,923; calculé pour $C_{14}H_{24}OSi$, R. M. 73,95, Si % 11,87; trouvé R. M. 73,84, Si % 12,02; structure confirmée par recoupement des constantes et du spectre infrarouge avec ceux de l'alcoxysilane préparé par action du triéthylchlorosilane sur le méthylphénylcarbinol.

Méthyl-2 heptène-2 one-6. — On part d'une cétone ne contenant qu'un très faible pourcentage de l'isomère méthyl-2 heptène-1 one-6. Après 16 h

de chauffage des réactifs à 105°, on obtient, avec un rendement de 70 %, un dérivé de monoaddition que nous avons identifié à l'alcoxysilane



un peu souillé par de l'hexaéthyldisilylmonoxane ainsi que l'a révélé la chromatographie en phase vapeur; $É_{20}$ 127-129°; n_D^{20} 1,4431; d_4^{20} 0,844; calculé pour $C_{14}H_{30}O\,Si$, R. M. 76,87, Si % 11,57; trouvé R. M. 76,02, Si % 12,2.

La structure du dérivé d'addition a été confirmée par synthèse; un échantillon de la même cétone est réduit par le sodium et l'alcool en méthyl-2 heptène-2 ol-6; cet alcool, traité par le triéthylchlorosilane en présence de triéthylamine, conduit à un alcoxysilane $É_{20}$ 127-129°; n_D^{20} 1,4435; d_4^{20} 0,844 dont les spectres infrarouge et Raman sont identiques à ceux de l'alcoxysilane précédent.

(1) R. CALAS et N. DUFFAUT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 906.
(2) C. BARDOT, *Thèse Physicochimie structurale*, Bordeaux, 1959.
(3) J.-C. MILEO, *Thèse Physicochimie structurale*, Bordeaux, 1960.
(4) N. DUFFAUT et R. CALAS, *Revue française des Corps gras*, 1958, p. 9.

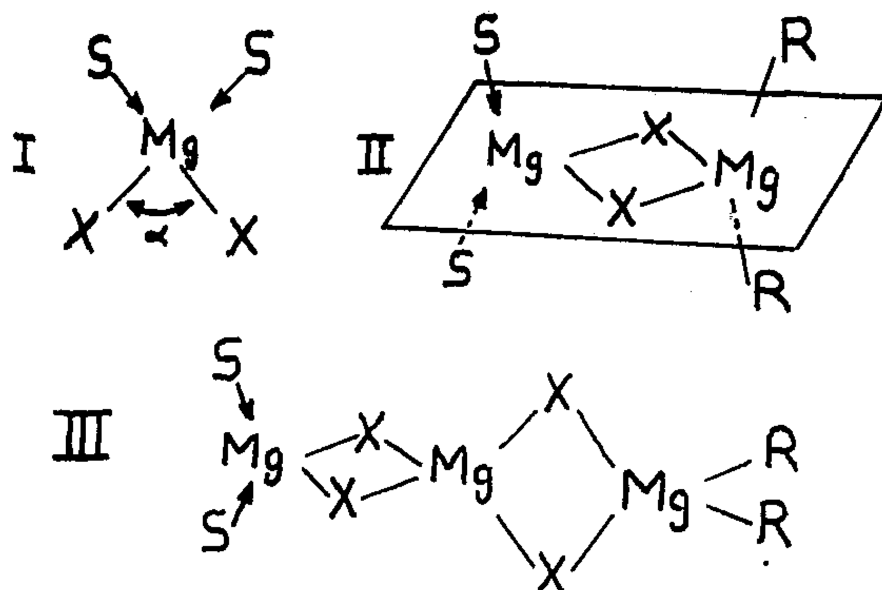
(*Faculté des Sciences, 20, cours Pasteur, Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la composition des solutions de Grignard.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann** et **Raymond Hamelin**, présentée par M. Paul Pascal.

Les propriétés des solutions de Grignard peuvent s'expliquer en considérant celles-ci comme des solutions d'halogénures de magnésium et de magnésiens symétriques, ces composés pouvant s'associer entre eux et avec le solvant. Certaines conséquences sont examinées.

Aucun fait expérimental ne prouve l'existence de composés organomagnésiens mixtes RMgX, solvatés ou non. Il est donc logique de justifier les propriétés des solutions de Grignard à l'aide des seuls composés définis qu'on peut extraire de celles-ci : l'halogénure MgX_2, le magnésien symétrique R_2Mg et le solvant.

Nous pensons que les solutions de Grignard sont le siège d'associations moléculaires d'une part entre les molécules magnésiennes et le solvant (solvatation), d'autre part entre l'halogénure de magnésium et le magnésien symétrique. Elles contiennent donc deux types de composés dans lesquels le magnésium a une structure tétraédrique : les molécules *simples* MgX_2 et R_2Mg solvatées [schéma (I) où S représente une molécule de solvant] et les molécules *associées* formées par une ou plusieurs molécules d'halogénure et une molécule de magnésien symétrique [schémas (II) et (III)].



Ces associations moléculaires dépendent de la basicité du solvant vis-à-vis des molécules magnésiennes. En particulier, l'angle α du schéma (I) est d'autant plus faible que la liaison S—Mg est plus solide. Or il est naturel de penser qu'une certaine valeur de cet angle α est particulièrement favorable à la formation d'associations comme celle du schéma (II). Il doit donc exister une « *basicité optimale* » du solvant favorisant ces associations.

L'étude de ces considérations nous a montré qu'elles sont en excellent accord avec l'expérience [1]. En particulier, elles nous permettent d'expliquer certaines propriétés des solutions de Grignard que l'un d'entre nous a précédemment signalées [2], [3].

En étudiant la cristallisation des solutions magnésiennes du bromure

d'éthyle dans divers étheroxydes ([2]) nous avons constaté que toutes les données expérimentales (solubilité, composition du solide obtenu, solvatation de celui-ci) dépendent de la basicité du solvant suivant une loi non monotone : elles présentent une valeur soit maximale, soit minimale, pour une basicité voisine de celles des éthers éthylique et butylique.

Ces observations s'expliquent en admettant que les molécules magnésiennes associées sont plus solubles que les molécules simples, ce qui est tout à fait naturel. Les premiers cristaux apparaissant sont constitués par les molécules les moins solubles (l'halogénure); mais celles-ci pouvant s'associer à des molécules de magnésien symétrique les entraînent lors de la précipitation : l'excès de magnésium salin ($MgBr_2$) dans le solide est minimal pour les solvants favorisant les associations (Et_2O, Bu_2O). Enfin on peut remarquer que l'association se fait au détriment de la solvatation, le composé (II) est moins solvaté que le composé (I).

Nous avons montré par ailleurs ([3]) que les rendements des différents produits formés par action de la diisopropylcétone sur le magnésien du bromure d'éthyle dépendent des conditions expérimentales. *En résumé,* tout ce qui peut favoriser l'association de molécules $MgBr_2$ et R_2Mg (concentration du magnésien, basse température, addition directe de la cétone, solvant à « basicité optimale ») favorise la réaction d'addition au détriment des réactions de réduction et d'énolisation. Nous pouvons donc conclure que le produit d'addition résulte de l'action d'une molécule de cétone sur une molécule magnésienne associée, et les autres produits, de son action sur une molécule non associée.

On peut aisément se représenter la réaction d'addition sur le schéma (II) : une molécule de cétone en se coordinant au magnésium prend la place d'une molécule S, l'atome de carbone du carbonyle peut alors venir au voisinage immédiat du radical R.

Notre théorie explique en particulier pourquoi le produit en rendement d'addition est plus grand dans l'éther que dans tout autre solvant plus basique (tétrahydrofuranne) ou moins basique (anisole) ([3]).

Nous pensons avoir établi par ces diverses expériences l'existence d'une « basicité optimale » du solvant par rapport aux composés organomagnésiens. Dans le cas du magnésien du bromure d'éthyle, cette basicité est voisine de celles des éthers éthylique et butylique. Il se pourrait que dans le cas des magnésiens vinyliques elle soit proche de celle du tétrahydrofuranne. Ainsi s'expliquerait le rôle particulier joué par ce solvant dans leur préparation.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

([1]) Un exposé complet de cette étude sera publié prochainement [*Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse)].

([2]) R. Hamelin, S. Goypiron, *Comptes rendus*, 245, 1958, p. 2382.

([3]) R. Hamelin, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1766.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure*, 24, *rue Lhomond, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés fonctionnels de la dihydro-2.3 imidazo [1.2-a] pyridine.* Note (*) de MM. **Pierre Reynaud**, **Jean Mandereau** et **Robert Moreau**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

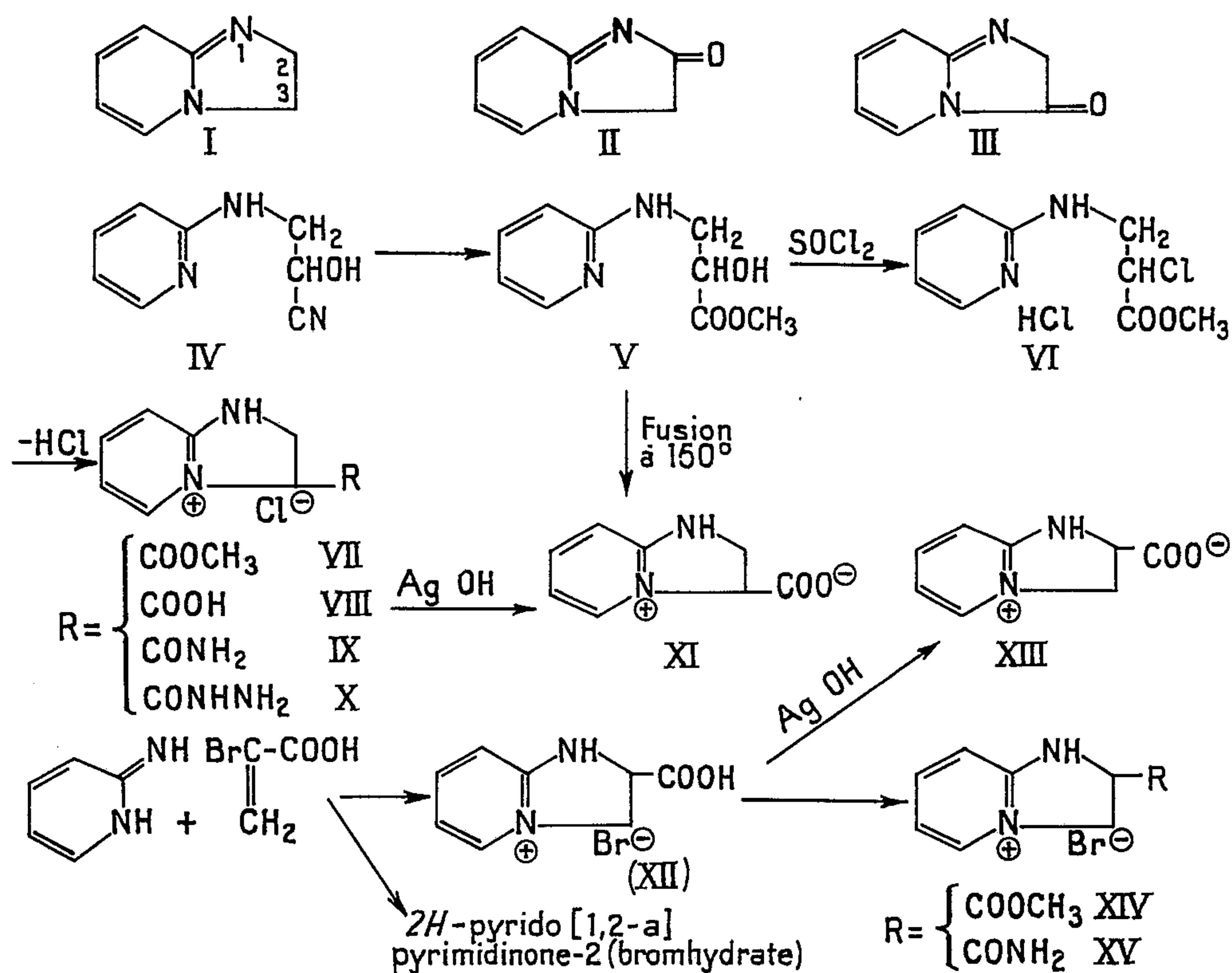
Les auteurs décrivent plusieurs dérivés de cet hétérocycle sur les positions 2 et 3.

Depuis l'obtention par Bremer [1] de la dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridine (I), peu de dérivés de cet hétérocycle ont été préparés et essayés pharmacologiquement. Ces composés sont pour la plupart des oxo-2 ou des oxo-3 dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridines (II) et (III), les derniers, contrairement aux dérivés oxo-2, étant de connaissance beaucoup plus récente et de loin les moins nombreux [2]. L'acide dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridine-carboxylique-2 (XIII) a été décrit en 1952 par R. Adams et I. Pachter comme un des produits de réaction de l'amino-2 pyridine avec l'acide α-bromacrylique [3]; la structure de l'acide (XIII) restait à démontrer car la position 2 du carboxyle implique l'addition de l'azote nucléaire sur la double liaison acrylique; or cette règle peut se trouver en défaut [4]. Nous avons synthétisé par un procédé univoque l'acide dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridine-carboxylique-3 (XI). Il s'est révélé différent de l'acide obtenu par les auteurs précédents, ce qui nous permet de confirmer la position 2 du carboxyle dans le composé (XIII).

Le [(pyridyl-2)-amino]-3 hydroxy-2 propionitrile (IV) [5] est transformé en [(pyridyl-2)-amino]-3 hydroxy-2 propionate de méthyle (V), Rdt 90 %, F 66° (benzène-éther de pétrole); $C_9H_{12}O_3N_2$ (calculé %, C 55,09; H 6,17; N 14,28; trouvé %, C 55,03; H 6,02; N 14,50). Le chlorhydrate de cet ester α-alcool, traité par le chlorure de thionyle, conduit au chlorhydrate du [(pyridyl-2)-amino]-3 chloro-2 propionate de méthyle (VI), Rdt 88 %, F_{inst} 122° [6] (méthanol-éther); $C_9H_{12}O_2N_2Cl_2$ (calculé %, C 43,02; H 4,78; N 11,15; trouvé %, C 43,00; H 5,04; N 11,11). Celui-ci, additionné à froid d'une quantité stœchiométrique de soude dans le méthanol anhydre, se cyclise en chlorure de *1H*-dihydro-2.3 carbométhoxy-3 imidazo [1.2-*a*] pyridinium (VII), Rdt 90 %, F_{inst} 187° (méthanol-éther); $C_9H_{11}O_2N_2Cl$ (calculé %, C 50,34; H 5,12; N 13,05; Cl 16,55; trouvé %, C 50,54; H 5,10; N 13,25; Cl 16,81). L'hydrolyse chlorhydrique du groupement fonctionnel ester fournit le chlorhydrate de l'acide (VIII), Rdt quantitatif, F_{inst} 194° (éthanol-éther), $C_8H_9O_2N_2Cl$ (calculé %, C 47,88; H 4,48; N 13,97; Cl 17,70; trouvé %, C 47,91; H 4,74; N 13,92; Cl 17,96), qui, par action de l'oxyde d'argent, donne l'acide libre (XI), F_{inst} 285° (déc.) (alcool à 95°); λ_{max}^{EtOH} (milieu neutre) 237 mμ (log ε = 4) et 232 mμ (log ε = 3,64), λ_{max}^{EtOH} (milieu alcalin) 260 mμ (log ε = 4); $C_8H_8O_2N_2$ (calculé %, C 58,53; H 4,91; N 17,07; trouvé %, C 58,52; H 4,98; N 17,15).

Il est remarquable d'observer que le chauffage à 150° du [(pyridyl-2)-amino]-3 hydroxy-2 propionate de méthyle conduit directement au même acide (XI), Rdt 72 %; celui-ci, à température plus élevée, se décarboxyle en dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridine (I).

L'ester (XIV) a été obtenu par chauffage à reflux du bromhydrate de l'acide (XII) dans le méthanol en présence d'acide bromhydrique. Sous l'action de l'ammoniac en solution alcoolique, les esters (VII) et (XIV) donnent à froid un mélange d'amide base et de sel d'ammonium qui est



transformé quantitativement, par évaporation à sec, en sel d'amide pur, respectivement chlorure de *1H*-dihydro-2.3 carboxamido-3 imidazo [1.2-*a*] pyridinium (IX), F 247° (éthanol), $C_8H_{10}ON_3Cl$ (calculé %, C 48,12; H 5,01; N 21,05; trouvé %, C 48,10; H 5,17; N 21,25) et bromure de *1H*-dihydro-2.3 carboxamido-2 imidazo [1.2-*a*] pyridinium (XV), F 199° (éthanol); $C_8H_{10}ON_3Br$ (calculé %, C 39,36; H 4,10; N 17,22; trouvé %, C 39,22; H 4,28; N 17,44). Par un procédé analogue, l'hydrazide de l'acide (XI) a été obtenu sous forme de chlorhydrate (X), Rdt 60 %, F 201° (éthanol); $C_8H_{11}ON_4Cl$ (calculé %, C 44,75; H 5,12; N 26,10; trouvé %, C 44,77; H 5,25; N 25,89).

Tous ces halogénures de *1H*-dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridinium sont des composés neutres, incolores et très solubles dans l'eau; en milieu alcalin, ils donnent des anhydrobases jaunes fortement basiques.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) O. BREMER, *Liebig's Ann. Chem.*, 521, 1936, p. 286.

(2) B. KICKHOFEN, *Arch. Pharm.*, 288, 1955, p. 473.

(3) R. ADAMS et I. PACHTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5491.

(4) G. LAPPIN, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1358.

(5) P. REYNAUD, T. TUPIN et R. DELABY, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 718.

(6) Tous les points de fusion sont corrigés.

(Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, Paris.)

MINÉRALOGIE. — *Étude par la méthode dilatométrique de la déformation des roches calcaires.* Note (*) de Mlle **Micheline d'Albissin**, MM. **Alexandre Saplevitch** et **Henri Saucier**, présentée par M. Jean Wyart.

Une méthode d'étude de la déformation des roches au niveau du cristal a été donnée en 1930 par B. Sander (1). Cette méthode, basée sur la mesure au microscope de l'orientation des axes optiques des cristaux, a montré dans le cas des roches calcaires déformées de façon naturelle, une orientation préférentielle de l'axe optique des cristaux de calcite. Les études poursuivies depuis 1951 par l'école de D. Griggs et F.J. Turner (2) sur des roches calcaires déformées artificiellement ont confirmé et précisé cette conclusion.

Description des expériences de dilatométrie. — Très valable donc pour les roches calcaires présentant des cristaux suffisamment gros, cette méthode ne pouvait s'appliquer aux roches microcristallines. La recherche d'un procédé permettant d'étudier la déformation de telles roches nous a conduits à examiner l'anisotropie des différentes constantes physiques de la calcite et à retenir la dilatation thermique.

A l'aide d'un dilatomètre Chevenard, nous avons mesuré les coefficients de dilatation d'un cristal de calcite et avons obtenu les valeurs suivantes :

— parallèlement à l'axe optique : $\alpha = 31{,}6.10^{-6}$;

— perpendiculairement à l'axe optique : $\beta = -4{,}2.10^{-6}$.

Nous avons ensuite effectué des mesures sur des éprouvettes de calcaires polycristallins de différentes provenances. Dans chaque échantillon de calcaire ont été taillées au moins trois éprouvettes perpendiculaires *a*, *b*, *c*.

Parmi les résultats obtenus sont à noter principalement les valeurs des coefficients de dilatation suivantes :

		Coefficients de dilatation		
Échantillon.	Température (°C).	α_a.	α_b.	α_c.
A.............	20-520	$12{,}04.10^{-6}$	$11{,}77.10^{-6}$	$11{,}09.10^{-6}$
B.............	»	15,93 »	10,86 »	9,09 »
C.............	»	41,07 »	13,12 »	14,84 »
D.............	»	9,48 »	9,94 »	10,00 »
E.............	»	10,28 »	10,62 »	14,91 »
F.............	»	8,75 »	10,52 »	16,81 »
G.............	130-550	18,1 »	24,00 »	32,00 »

A, Sources de la Loue (Doubs) : Séquanien.
B, Canaveilles (Pyrénées-Orientales) : Calcaire métamorphique.
C, Saint-Béat (Haute-Garonne) : Marbre métamorphique.
D, Clot des Adrets, région de Saint-Disdier-en-Dévoluy (Hautes-Alpes) : Tithonique.
E, Vallée du Guil (Hautes Alpes) : Calcaire en plaquettes, Crétacé supérieur.
F, Vallée du Guil (Hautes Alpes) : Marbre de Guillestre, Jurassique supérieur.
G, Montani (Sud Tyrol) : Marbre métamorphique.

N. B. — La limite d'erreur sur plusieurs mesures est inférieure à 1.10^{-6}.

D'autre part, nous avons taillé des éprouvettes dans des directions intermédiaires entre les directions orthogonales *a*, *b*, *c*. Pour le marbre de Guillestre par exemple, deux éprouvettes *d* et *e* taillées dans le plan *ac* distantes de 30° et faisant respectivement avec *a* et *c* un angle de 30°, et une éprouvette *f* taillée à 45° dans le plan *bc*, ont donné :

$$\alpha_d = 17,15.10^{-6}, \quad \alpha_e = 11,38.10^{-6}, \quad \alpha_f = 13,66.10^{-6}.$$

Ces valeurs, en accord avec celles de α_a, α_b et α_c, montrent une variation régulière du coefficient de dilatation entre $8,75.10^{-6}$ et $17,15.10^{-6}$. Cela signifie qu'il y a de plus en plus de cristaux ayant leur axe optique parallèle à l'axe de dilatation de l'éprouvette au fur et à mesure que l'on s'approche de la direction *d*. Dans ce cas, la surface représentative des dilatations peut être assimilée à un ellipsoïde dont le grand axe serait parallèle à la direction de maximum de concentration des axes optiques. Mais il s'agit là d'une première et grossière approximation et nous n'enregistrons qu'un résultat statistique.

Les variations des coefficients de dilatation des roches calcaires, comme les diagrammes obtenus par la méthode optique préconisée par B. Sander, sont une image de l'orientation préférentielle des axes optiques des cristaux de calcite en fonction de la déformation.

Les roches telles que celles du Jura et du Dévoluy présentant une très faible variation de coefficient de dilatation, correspondent à des ensembles plissés mais qui n'ont pas subi de déformation au niveau du cristal. Ceci est en accord avec les hypothèses que les études structurologiques et tectoniques détaillées de ces régions avaient permis de poser ([3]), ([4]), à savoir l'absence de déformation intime des roches appartenant à des plissements par glissement de couverture ([5]), ([6]) sous l'action de la pesanteur.

En ce qui concerne les échantillons des Pyrénées et de la vallée du Guil, les écarts des coefficients de dilatation traduisent une déformation importante qui est en accord avec le style tectonique.

Dans le cas du marbre de Saint-Béat, un diagramme d'orientation d'axes optiques, à l'aide de la platine universelle, montre des maximums de concentration de ces axes, placés de façon symétrique par rapport au litage et dans la direction du plus grand coefficient de dilatation. Une étude analogue, effectuée pour le marbre de Montani qui ne présente aucune trace de litage, a donné des maximums de concentration d'axes optiques alignés parallèlement à la direction du plus grand coefficient de dilatation. Bien que les mesures optiques s'adressent à une centaine de cristaux et les mesures dilatométriques à un nombre de cristaux considérablement supérieur, cette coïncidence, en fonction de sa netteté, peut être considérée comme une vérification de la méthode. Des essais d'analyse structurale, au moyen des rayons X, effectués sur plusieurs de ces mêmes échantillons ont donné des résultats concordants qui seront précisés.

Les essais d'application de la dilatométrie à l'étude de la déformation des roches calcaires semblent pouvoir donner des résultats satisfaisants aussi bien pour les roches microcristallines que pour les roches macrocristallines. Pour ces dernières, elle a l'avantage d'être moins fastidieuse que la méthode optique et peut être plus précise en ce qui concerne l'ensemble de la roche. Pour les roches microcristallines, elle permet une appréciation de la déformation de la roche au niveau du cristal. Il semble donc qu'on puisse espérer établir, en liaison avec les géologues de terrain, une sorte d'étalonnage des déformations intimes des roches calcaires en fonction de leur mode de déformation et aider par là-même aux reconstitutions paléotectoniques.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) B. SANDER, Verlag von Julius Springer, Wien, 1930.

(2) F. J. TURNER, D. T. GRIGGS, R. H. CLARK et R. H. DIXON, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 67, 1956, p. 1259.

(3) M. D'ALBISSIN, *Bull. Soc. géol. Fr.* (6), 8, 1958, p. 165.

(4) M. D'ALBISSIN, *Rev. Géogr. Phys. et Géol. Dyn.*, (2), 2, 1959, p. 35.

(5) L. GLANGEAUD et M. D'ALBISSIN, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 8, 1958, p. 675.

(6) L. GLANGEAUD, *Soc. Géol. Belg.*, 73, 1949, p. 55 (excursion de 1947).

(Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Strasbourg et Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne.)

GÉOLOGIE. — *Réactions wegenériennes en Afrique du Nord?* Note (*) de M. **Georges Dubourdieu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'Afrique du Nord paraît être le siège de déformations tectoniques d'un type très particulier et ces déformations résulteraient, en définitive, d'un mouvement global d'une ampleur extraordinaire. Or, ces vues — qui éliminent certaines difficultés d'ordre paléogéographique — conduisent à reprendre un vieux concept wegenérien.

Dans un secteur fort simple de l'Est algérien, la région de l'Ouenza, le géologue peut observer de curieuses anomalies structurales, par exemple des charriages récents caractérisés par l'étroitesse de leur front. Les perturbations sont toutes localisées sur des axes nord-est — sud-ouest et, le long des mêmes axes, les fossés d'effondrement du Maghreb oriental — ou mieux, leurs accidents bordiers — sont tous décrochés et toujours dans le même sens. Il faut donc mettre en œuvre des poussées horizontales tardives. Or ces efforts rendent compte, avec la plus grande précision, de tous les faits aberrants et inexplicables constatés sur le terrain (1). Le mécanisme obtient donc ses lettres de créance, mais son ampleur oblige à sortir du cadre régional. Et c'est là qu'apparaît vraiment une tectonique surprenante. Les grands accidents transversaux de L. Glangeaud, qui intéressent toute l'Afrique du Nord jusqu'au Maroc inclus, cisaillent tous les axes ou directrices de l'orogénie berbère. Et, chaque fois, il s'agit de décrochements d'origine profonde, impliquant des poussées dirigées vers le Sud-Ouest, ayant joué après le Miocène ou, du moins, après un certain moment de l'époque miocène (2).

L'assertion n'est encore appuyée que sur les cartes géologiques. Il est donc opportun d'évoquer ici quelques constatations récentes. Au voisinage du décrochement de l'Ouenza, du Trias plastique, d'abord mis en place par diapirisme, s'injecte latéralement entre certaines strates primitivement redressées de la série crétacée. Ces injections, réalisées du Nord-Est au Sud-Ouest, se développent sur des kilomètres de long. L'étude théorique du décrochement inféré près d'Alger fait apparaître une harmonie non fortuite entre la prévision géologique et les mesures gravimétriques. Cette étude fournit aussi une interprétation claire du secteur confus de Teniet el Haad et, par une cascade de conséquences, elle suggère une conjugaison plausible de données jusqu'à présent contradictoires en Grande Kabylie. Enfin, le séisme de Melouza s'est produit, au début de l'année, tout près du décrochement du djebel Choukchot.

Si l'on admet le bien-fondé des remarques précédentes, il faut admettre également leur signification d'ensemble. Puisque les divers décrochements sont parallèles entre eux et qu'ils ont le même sens, leurs amplitudes

doivent être additionnées. Les éléments cisaillés du bâti africain sont animés certes de mouvements relatifs assez faibles, mais leurs déplacements absolus vers le Sud-Ouest — par rapport à une base de référence choisie en Tunisie — sont d'autant plus importants qu'on se rapproche du domaine atlantique. C'est donc toute la configuration du pays qui a changé depuis le Miocène.

Évoquer une altération de traits géographiques ne suffit pas. Des chiffres s'imposent. Le Maghreb s'est déformé à la manière d'un jeu de cartes qu'on pousse sur une table et, si le point fixe est pris à Kairouan, Tanger s'est peut-être avancé de 250 ou 300 kilomètres en direction du Sud-Ouest.

Dans sa dernière leçon au Collège de France, P. Fallot s'étonnait de mon choix arbitraire concernant ce point fixe. Le Maroc était pour lui une base intangible, mais il entrevoyait la mobilité des régions tunisiennes. Cette inversion était possible grâce au caractère relatif de tout mouvement. Mais, si elle était dictée par une connaissance exceptionnelle des questions méditerranéennes, elle résultait peut être aussi d'un pressentiment.

Le Maroc et l'Espagne sont soudés à Gibraltar et tout déplacement du Nord-Ouest berbère doit avoir sa réplique au Nord du détroit. Or on ne trouve pas, en Espagne ou en France, les traces suffisantes de mouvements parallèles à ceux du bâti africain. Mais pourtant la « polarité » des accidents du Maghreb traduit un déploiement de forces en direction du Sud-Ouest et donc une migration effective du Maroc par rapport à l'Afrique.

Pour sortir du dilemme, il faut concevoir un mouvement global de la Berbérie vers le Nord, avec absence de contraintes cisaillantes à l'Est, c'est-à-dire en regard du vide laissé par la Méditerranée. Le freinage des zones marocaines à Tanger aurait ainsi déclenché, par réaction, les dislocations africaines obliques dont l'amplitude décroît précisément en direction de l'Est. Les forces actives en Afrique, orientées vers le Sud-Ouest, ne traduiraient qu'une opposition, assez locale en somme, à un déplacement difficile à saisir, mais probablement essentiel.

La progression tardive de l'Afrique vers le Nord semble réduire, ou même éliminer, certaines difficultés paléogéographiques. Voici deux exemples.

Les chaînes tertiaires du Maroc et de l'Espagne méridionale comportent de nombreux charriages en provenance, chaque fois, de régions « internes », occupées aujourd'hui par la mer. Or le bassin méditerranéen actuel, de Gibraltar à Carthagène, paraît trop étroit pour avoir contenu les séries maintenant déplacées. Quelles que soient les hypothèses échafaudées pour expliquer les orogénies de type alpin, un rapprochement tardif de l'Afrique et de l'Europe facilite les reconstitutions du passé.

P. Fallot a dressé, en 1958-1959, des cartes de faciès marins englobant l'Italie et l'Afrique du Nord. Il y a presque toujours, entre la Sicile et l'Italie, une coupure lithologique étrange. Le fait est particulièrement frappant au Permien et au Sénonien. La Sicile a un caractère africain et,

d'autre part, elle est raccordée à la Tunisie par une zone de hauts-fonds. Est-il inconsidéré de penser que l'île — les monts Péloritains mis à part? — s'est déplacée vers le Nord en même temps que le Maghreb oriental?

Les décrochements de l'Afrique du Nord cessent en Tunisie. A l'Est d'une zone de perturbations, marquée d'abord par la faille du Zaghouan puis, plus au Sud, par les chaînons sub-méridiens des régions de Kairouan ou de Sidi bou Zid, on ne discerne plus, sur les cartes, d'anomalies évoquant les accidents algéro-marocains. Il y a bien encore les fractures nord-ouest — sud-est reliant Gafsa aux environs de Medenine, mais, au-delà, l'Afrique paraît se stabiliser.

Faisons le point. La tectonique récente du Maghreb implique la progression de la Tunisie vers le Nord. Mais, si l'on excepte les failles de Medenine-Gafsa — dont les rejets horizontaux ne semblent pas considérables (3) —, la Tunisie orientale est solidement reliée au domaine égypto-libyen. Comme le bouclier africain lui-même ne paraît pas s'être déplacé vers le Nord par rapport à la Transjordanie, il aurait donc subi une légère rotation depuis le Miocène. On retrouverait ainsi, à partir d'observations de géologie structurale, certaines hypothèses de Wegener, entre autres l'ouverture récente de la Mer Rouge par écartement progressif de l'Afrique et de l'Asie. Ceci explique le titre de la Note — titre bien entendu interrogatif.

Parmi les causes des mouvements tectoniques, les migrations de blocs continentaux jouent peut-être un rôle important — mais dans certaines conditions. L'affrontement eurafricain de Gibraltar déterminerait ainsi, en Afrique du Nord (4), l'interférence de réactions wegenériennes et de déformations plus classiques. Il serait intéressant — et sûrement utile — de multiplier investigations et mesures. Les travaux de l'Année Géophysique Internationale ont ouvert une voie.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) G. Dubourdieu, *Publ. Serv. carte géol. Algérie*, nouv. série, Bull. n° 10, 1956 et n° 21, 1959.

(2) G. Dubourdieu, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2799.

(3) Il pourrait s'agir, là encore, d'un cisaillement dû au mouvement de la Tunisie vers le Nord. Mais, cette fois-ci, la résistance à vaincre serait au Nord-Est de la Berbérie et non plus au Nord-Ouest.

(4) Le cas de l'Espagne mériterait un examen attentif.

(*Laboratoire de Géologie, Collège de France.*)

GÉOLOGIE. — *Rapports des massifs du Monte Vecchio, du Monte Besimauda et du Monte Marguareis, dans le secteur de Limone Piemonte (Alpes-Maritimes franco-italiennes).* Note (*) de M. **André Guillaume**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le massif du Monte Vecchio, sur la rive gauche du val Vermenagna, et le massif du Monte Marguareis, sur la rive droite, forment les hauteurs calcaires qui dominent le village de Limone Piemonte. Au Nord-Ouest de celui-ci, le torrent entame les couches du massif du Besimauda. Aux environs de Roccavione, la rivière pénètre ensuite dans la formation complexe des « schistes lustrés *sensu lato* » qui surmonte ici le Trias dolomitique fossilifère et micacé, qui a été étudié en détail par R. Malaroda, dans la région de Borgo-San-Dalmazzo ([1]).

Les levers que nous avons effectués dans cette région pendant l'été 1960 nous permettent d'en donner ici une esquisse structurale.

La présente Note a trait plus particulièrement aux rapports structuraux entre les massifs précédemment cités.

1. *Massif du Monte Vecchio et partie sud du massif du Besimauda.* — La série stratigraphique du massif du Monte Vecchio débute par la formation permienne appelée classiquement besimaudite, que S. Conti et G. Rovereto ont si minutieusement décrite dans leur ouvrage sur le Besimauda ([2]). La besimaudite est surmontée par des pélites rapportées au Permien supérieur. Celles-ci passent vers le haut à des quarzites grossiers à dragées roses, que nous rangeons cartographiquement avec les quartzites du Werfénien inférieur qui les surmontent. Nous rapportons au Werfénien supérieur les pélites rouges et vertes sus-jacentes, qui sont par endroits remplacées par des cargneules. Vient ensuite une épaisse formation de calcaires dolomitiques fossilifères. Cette formation nous paraît représenter le Trias moyen; les synclinaux qu'elle forme enserrent par endroits des dolomites saccharoïdes jaunâtres, passant à des calcschistes et à des cargneules. Nous rapportons ce dernier terrain au Carnien; il paraît être à sa place stratigraphique.

Quelques disharmonies et décollements au niveau des pélites du Permien supérieur et du Werfénien supérieur affectent cette série; mais dans l'ensemble, celle-ci est impliquée dans des plis de direction Nord-Ouest-Sud-Est, c'est-à-dire sensiblement parallèles à la direction du Val Vermenagna.

Les plis principaux sont, du Sud-Ouest au Nord-Est :

— la voûte anticlinale triasique de Monte Vecchio, encadrée par deux synclinaux très aigus dans le Trias moyen;

— l'anticlinal de Colletto di Cagera, qui fait affleurer du Permien supérieur;

— le synclinal plissé du Monte Murin qui enserre les terrains rapportés au Carnien.

La Vermenagna coule dans ce synclinal couché dont le flanc inverse est formé par les pélites du Permien supérieur, surmontées par la Besimaudite.

Ces plis sont particulièrement laminés et écrasés à l'Est de Limone Piemonte, où ils sont surmontés, en contact anormal, par une autre unité, celle du massif de Marguareis.

2. *Massif du Marguareis.* — La série stratigraphique du Marguareis a été décrite récemment en territoire français par A. Faure-Muret et P. Fallot ([3]). En Italie, elle est comparable à celle décrite par ces auteurs. Notons toutefois que dans notre secteur, nous n'avons pas retrouvé le Néocomien à Ammonites entre le Jurassique et le Crétacé supérieur.

En territoire italien, le style tectonique propre à ce massif est identique à celui défini en France par P. Fallot et M. Lanteaume ([4]). Cette unité se présente comme un énorme entablement affecté par des cassures en général verticales.

3. *Rapport entre les deux unités.* — Les bassins d'alimentation du Vallone Almellina et du Torrente Miraúda permettent d'étudier, à l'Est de Limone, les relations entre l'unité du Marguareis et celle du Monte Vecchio-Besimauda.

Dans le bassin du Vallone Almellina, le Permien du flanc inverse du synclinal du Murin est légèrement replissé, mais en général subvertical. Il est surmonté directement par les calcaires triaso-jurassiques faiblement ondulés qui forment l'ossature du massif du Marguareis. Le Werfénien est ici absent entre le Permien et le Trias calcaire et l'on ne trouve pas d'éléments permiens remaniés à la base de ce dernier.

La bésimaudite verticale de l'unité du Vecchio s'enfonce sous l'entablement calcaire du Marguareis. Sa direction est sensiblement Nord-Ouest-Sud-Est.

Dans la partie inférieure du bassin d'alimentation du Torrente Miraúda, elle réapparaît, toujours verticale sous la série du Marguareis. Mais ici, des quartzites horizontaux s'intercalent entre les deux séries.

Au petit col coté 2 080, situé au Sud de la Punta Colletto, on observe d'importants laminages et des écailles dans la série secondaire du Marguareis au contact avec le Permien.

Conclusions. — Dans le secteur situé à l'Est de Limone Piemonte, les terrains appartenant à l'unité du Marguareis reposent en indépendance tectonique complète sur l'ensemble formé par la partie Sud du massif du Bésimauda et le massif du Monte Vecchio.

Le contact anormal est souligné par d'importants laminages et des écaillages à la base de l'unité du Marguareis; il est aussi marqué par un intense écrasement des plis du massif du Vecchio.

Il serait toutefois prématuré de parler ici de contact anormal majeur entre ces deux unités sans que des levers détaillés nous fassent connaître la structure de la partie Sud-Ouest du Marguareis et les rapports structuraux de la partie Sud de ce massif avec d'autres unités telles que celle du Monte Mongioie et celle du Monte Antoroto. Notons toutefois que les travaux de P. Fallot et M. Lanteaume (5) dans ce secteur ont mis en évidence des dislocations importantes au contact entre le Permien et le Sédimentaire. D'autre part, si l'on se réfère aux travaux de S. Conti (6), cette région n'est pas sans rappeler en certains points le secteur que nous venons de décrire.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) R. Malaroda, *Mem. Ist. Geol. Miner. Univ. Padova*, 20, 1957.

(2) S. Conti et G. Rovereto, *Lincei Mem. Sc. Fis.*, 8e série, 3, 1951, sez. II, 3.

(3) A. Faure-Muret et P. Fallot, *Bull. Serv. Carte géol. Fr., C. R. Coll. Camp.*, 1953, 52, no 241, 1954, p. 283-319.

(4) P. Fallot et M. Lanteaume, *Bull. Serv. Carte géol. Fr., C. R. Coll. Camp.*, 1954, 53, no 246, B, p. 45-75.

(5) M. Lanteaume, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 8, 1958, p. 651-674.

(6) S. Conti, *Mem. Ac. Naz. Lincei*, 8e série, 1, fasc. 4.

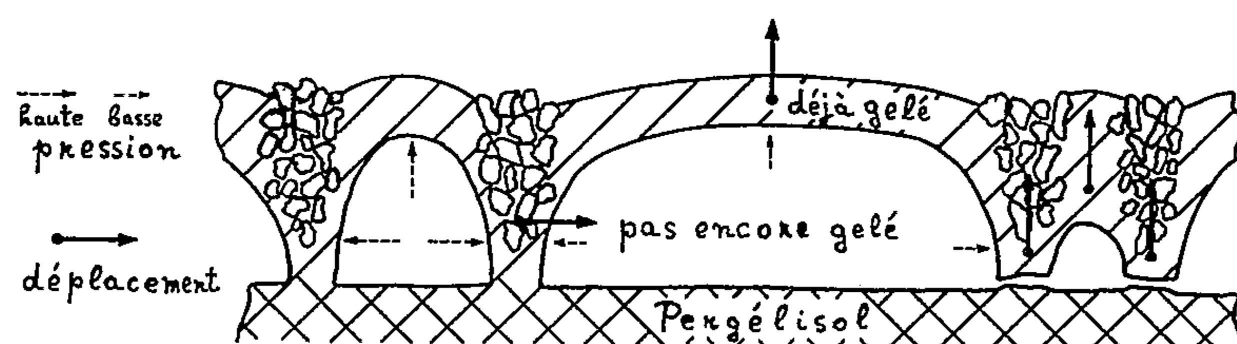
(Laboratoire de Géographie Physique et Géologie Dynamique de la Sorbonne.)

GÉOLOGIE. — *Sur une explication de la régularité dans des sols polygonaux.* Note (*) de M. **Karl Philberth**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La formation des sols polygonaux dépend, d'après la théorie exposée ici, de *deux* processus fondamentaux, le premier forme des îlots irréguliers de matériel fin, le suivant détermine la régularité des polygones. Ce deuxième processus s'explique par les différences de pression hydrostatique dans la matière imbibée, qui est encastrée un moment dans les parties gelées du sol.

1. Dans les régions polaires et dans de nombreux massifs montagneux, on connaît depuis longtemps les sols dits polygonaux. Ce sont des aires de matériaux fins, divisées en polygones par des bandes de pierres, ou bien par des fissures, si le matériel dans son ensemble est uniquement composé de grains fins. Cette disposition consiste généralement en hexagones et se présente parfois avec une régularité étonnante. On trouvera dans les publications bien connues de M. A. Cailleux ([1]) des considérations variées et détaillées sur les sols polygonaux et striés.

Les différentes théories qui en expliquent la formation ne nous semblent pas rendre compte de l'ensemble du problème. A la « théorie de convection ([2]), ([3]) », on doit objecter que les forces dues aux différences de poids



Coupe verticale schématique : processus de régularisation.

spécifique de l'eau sont trop insignifiantes pour déplacer des pierres de grosse taille ([4]), ([5]). Il est certain que les fissures de dessiccation se rattachent souvent à cette formation; mais le tracé rectiligne des fissures et la forme bombée des polygones suffisent pour montrer que les vrais sols polygonaux ne sont pas simplement dus à des fissures de dessiccation. La théorie de M. Matschinski ([6]) ne prétend expliquer que le fait de l'hexagonalité, mais non pas la régularité. Dans la deuxième partie de sa publication, M. Matschinski indique que la superposition des tensions pendant la formation des fissures donne une explication plausible de cette régularité, si l'ensemble du matériel est homogène. Mais il n'insiste pas sur cette explication de la régularité dans le cas d'hétérogénéité, cas où l'on doit chercher les forces suffisantes pour déplacer des pierres pesant parfois plusieurs centaines de kilogrammes et pour les répartir en un système hexagonal de grande régularité. L'explication de l'origine de cette régularité par les autres théories émises jusqu'aujourd'hui est encore moins convaincante. On a par exemple

évoqué l'élévation ou le déplacement (7) du matériel fin par la formation des lentilles de glace ou de « kammeis » (8); la fonte inégale d'une couche de glace sous les polygones (9); la décomposition progressive allant du centre vers les lisières (10); la concentration ionique etc. Mais la plupart de tout ceci est loin d'assurer la présence des forces suffisantes pour le but en question.

2. Il semble qu'on puisse proposer la théorie suivante. Il faut d'abord distinguer deux processus. Le processus initial est à l'origine de la formation des ilots de matériel fin, partagés par des bandes de pierres ou par des fissures; mais cet ensemble est encore fort irrégulier. Ce processus s'effectue probablement d'une des manières citées ci-dessus. Le deuxième processus, processus de régularisation, commence au moment où le processus initial est assez avancé. Dans ce qui suit, nous décrirons le déroulement du second, en supposant, pour plus de clarté, que le premier est déjà achevé.

Considérons donc un sol polygonal très irrégulier avec des aires de répartition très inégales et des limites curvilignes. Admettons que ce sol polygonal soit totalement imbibé d'eau, qu'il ne soit pas encore gelé et qu'il repose sur un sous-sol gelé (pergélisol) — ou tout autre sous-sol imperméable à une température voisine de 0° C.

Quand la température de l'air devient inférieure à 0° C, le gel ne pénètre que très lentement dans le matériel fin imbibé, parce que la chaleur de fusion de l'eau libérée au moment du gel est très élevée. Dans les bandes de pierres et dans les fissures, le gel pénètre beaucoup plus vite parce que la teneur en eau est minimale et que le vent froid pénètre dans des espaces entre les pierres et dans les fissures du sol. [Cette différence entre vitesses de pénétration n'est point une hypothèse fortuite, elle a été mesurée par M. Rydquist (11)]. A ce moment, tandis que le gel a relativement peu progresse dans les parties imprégnées (les futurs polygones), l'isotherme 0° C a déjà atteint le pergélisol dans les espaces interpolygonaux. Le gel pénètre alors en direction latérale, à partir des lisières, à l'intérieur des polygones. Ainsi la matière constituant l'intérieur des polygones est entièrement enfermée : de tous côtés on ne trouve qu'une sorte de cuirasse gelée. C'est pourquoi la progression du gel vers l'intérieur des polygones — provoquant une dilatation — est à l'origine d'une pression hydrostatique.

Celle-ci cherche une issue principalement vers le haut, en soulevant la couche supérieure. Dans les petits polygones (c'est-à-dire ceux dont le diamètre moyen égale approximativement la distance entre surface et pergélisol) se produit une haute pression, car, d'une part, la vitesse de dilatation est particulièrement grande par rapport à la superficie supérieure et, d'autre part, la couche supérieure glacée, étant bombée, cède à peine. Dans les grands polygones, la couche supérieure étant presque plate, se soulève légèrement; il s'ensuit qu'ici seule une pression minime peut se produire.

La pression hydrostatique à l'intérieur des polygones cause une poussée bilatérale vers les lisières et contraint celles-ci à devenir rectilignes. Comme

la pression est plus élevée dans les petits polygones, les lisières entre petits et grands polygones sont déplacées vers ces derniers; ainsi les petits peuvent s'accroître aux dépens des grands. Au cours de ce processus, le matériel des grands polygones est poussé vers le haut, où l'érosion extérieure le repousse vers les lisières. Les polygones trop petits produisent à leur partie supérieure un bouchon si rigide que celui-ci se soulève en même temps que les lisières attenantes. De cette manière, ces lisières se détachent du pergélisol et les polygones trop petits se détruisent et disparaissent peu à peu.

3. Ce processus explique donc d'une façon très simple la régularisation des lisières, le système géométrique des polygones, la disparition des polygones très petits, la croissance des petits polygones et la diminution des grands. On peut appliquer les mêmes considérations aux sols striés.

La distinction proposée entre les deux processus fondamentaux décrits est en accord avec l'observation suivante : les structures très irrégulières, qui rappellent un stade préliminaire des sols polygonaux, sont assez répandues (parce que le processus « initial » est plus fréquent) tandis que les régions caractérisées par des sols polygonaux réguliers sont beaucoup plus limitées (en général aux régions à pergélisol). A l'appui du processus de régularisation exposé ci-dessus, il faut encore souligner qu'il explique d'abord les forces considérables qui transportent des pierres, même très lourdes, et ensuite l'aspect gonflé des polygones actuels. Il peut également expliquer pourquoi le rapport entre le diamètre des polygones et la distance entre la surface et le pergélisol est très souvent voisin de 1,5 à 2,2 ([1]), ([3]).

(*) Séance du 5 décembre 1960.

([1]) A. CAILLEUX et G. TAYLOR, *Cryopédologie. Exp. pol. fr.*, n° 4, 1954.
([2]) H. BÉNARD, *Rev. gén. Sc.*, t. 11, 1900, p. 1261.
([3]) V. ROMANOVSKY, *Rev. Géogr. phys., géol. dyn.*, 1939, p. 316.
([4]) H. MORTENSEN, *Centralbl. Min.*, etc., B, 1932, p. 417,
([5]) H. MORTENSEN, *Ibid.*, 1934, p. 45.
([6]) M. MATSCHINSKI, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, t. 2, 1952.
([7]) H. POSER, *Centralbl. Min.*, etc., B, 1934, p. 39.
([8]) C. TROLL, *Géol. Rundsch.*, 34, 1944, p. 545.
([9]) A. CORTE, *U. S. Army snow, ice... research*, Res. Report 55, July 1959.
([10]) F. NANSEN, Spitzbergen, 1 vol. in-8, chap. VIII, Leipzig, 1921.
([11]) F. RYDQUIST, *Meddl. f. Geogr. Inst. Stockholms Högsk*, n° 125, 1960.

GÉOLOGIE. — *Précisions sur l'attribution paléogéographique de la nappe moyenne des klippes de Savoie.* Note de M. **Daniel Dondey**, transmise par M. Léon Moret.

La nappe préalpine moyenne de Sulens et des Annes a été, en 1954, rattachée au domaine subbriançonnais de Piolit-Encombre, par L. Moret [1] qui la considérait comme la succession stratigraphique normale vers le haut de la nappe supérieure, essentiellement triasico-liasique. La tectonique aurait ultérieurement inversé l'ordre de dépôt. Seule la nappe supérieure a, jusqu'à présent, retenu l'attention des géologues sans que l'unanimité ne se réalise autour de son attribution paléogéographique reportée à l'ultra-helvétique avec M. Lugeon [2] et J. Ricour [3] ou maintenue au Subbriançonnais avec L. Moret [1] et R. Trumpy [4].

Nous n'envisagerons ici que le complexe jurassico-crétacé de la nappe moyenne. L'interprétation paléogéographique et tectonique des couches rouges, d'âge crétacé supérieur, connues dans les Annes, demeure en effet douteuse.

Cette série débute par des calcaires sombres d'âge indéterminé, peut-être argovien, et se poursuit par des calcaires clairs, à zones siliceuses, sublithographiques, riches en Radiolaires et en quartz et feldspaths authigènes. Aucune Ammonite n'y a jamais été récoltée; leur existence passée est cependant affirmée par la présence de rares *Aptychus*. La finesse de la pâte calcaire, ainsi que la présence d'abondantes faunes de Calpionelles, grâce auxquelles le Tithonique supérieur et le Berriasien ont pu être délimités, rapproche cet ensemble du Malm ultra-helvétique et l'on peut présumer qu'il s'est déposé dans des conditions voisines, en milieu marin probablement profond. Ajoutons pour compléter la description du faciès fondamental, que se rencontre à Sulens et aux Annes, dans des couches d'affinités portlandiennes, un niveau buriné, à nodules phosphatés verts, remplacés parfois par des développements ferrugineux qu'on peut assimiler à un hard-ground.

La nature pélagique originelle de cette série est troublée par de très fréquentes intercalations récifales ou détritiques représentées vers le bas par des microconglomérats dolomitiques et calcaires auxquels se mêlent des niveaux oolithiques à Milioles et fragments de tests d'Échinodermes. Vers le haut, apparaissent en outre des quartz et des feldspaths détritiques de plus en plus nombreux. A la limite Tithonique supérieur-Berriasien se rencontrent enfin plusieurs niveaux de microconglomérats polygéniques caractérisés par la présence remarquable, à côté de gros éléments calcaires, de galets de quartzites métamorphiques, de leptynite et de granite dont la taille peut exceptionnellement approcher 1 cm. Il s'y ajoute en outre un unique microgalet de rhyolite.

La récurrence insolite de ces formations littorales, l'apparition brusque et l'alignement des niveaux oolithiques, ainsi que la fréquente disposition en graded-bedding des microconglomérats, permettent d'attribuer leur présence à l'intrusion répétée de courants de turbidité.

Toute discussion sur l'attribution paléogéographique de cette nappe devra tenir compte de ces diverses observations. La parenté lithologique fondamentale avec le complexe ultra-helvétique pourrait être confirmée, quel que soit le danger de telles corrélations, par la présence dans ce dernier, d'un fond remanié au Tithonique supérieur, surmonté par des niveaux oolithiques et faiblement détritiques dans des positions stratigraphiques voisines. La nappe moyenne se distingue au contraire des nappes ultra-helvétiques, par rapport auxquelles elle occupait une position interne, par la preuve qu'on peut trouver, avec les éléments des courants de turbidité, qu'au Jurassique supérieur et à la base du Néocomien, existaient, dans son voisinage, des régions littorales tardivement soulignées par l'émersion de terres où affleuraient des éléments du socle ou de sa couverture permo-houillère.

Il semble dès lors difficile de la rattacher avec L. Moret ([5]) à l'unité de la Grande-Moendaz, le décapage de la série sédimentaire n'étant jamais descendu aussi bas lors du fonctionnement des cordillères subbriançonnaises.

Sa position très interne interdit par ailleurs de rechercher aux abords du géanticlinal helvétique la source possible de son matériel détritique.

Il convient de préciser en outre qu'elle se singularise par le dépôt, au Lutétien, des puissants et très grossiers « conglomérats du Bouchet », alors qu'à la même époque, les nappes ultra-helvétiques sous-jacentes sont caractérisées par l'accumulation de microbrèches à fragments de *Lithothamnium*.

Nous ne pouvons conclure qu'en présentant des hypothèses de travail dont il convient de remarquer la relative gratuité.

On peut supposer que les îlots cristallins qui ont fourni le matériau des courants de boue étaient les équivalents de l'actuel mont Chétif. Mais rien ne prouve que celui-ci soit demeuré à nu si tard, et en outre, sa position externe entre les domaines helvétique et ultra-helvétique, en rend l'intervention douteuse.

Peut-on au contraire rapprocher le domaine de sédimentation de cette nappe de celui de la zone de Ferret, d'affinités subbriançonnaises : nos études ultérieures s'efforceront de le vérifier. R. Trumpy ([6]) a en effet attribué à titre d'hypothèse, un âge éocrétacé à la série inférieure des schistes de Ferret représentés par l'alternance très uniforme de grès calcifères séririteux, auxquels se mêlent de rares lits de microconglomérats polygéniques, et que surmonte une épaisse série de calcschistes.

Il semble que ce soit, dans l'état actuel de nos connaissances, l'hypothèse la moins invraisemblable.

(1) L. MORET, *T. L. G. G.*, 31, 1954, p. 203-241.
(2) M. LUGEON, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 16, 1946, p. 485-489.
(3) J. RICOUR et G. LIENHARDT, *B. S. C. G. G*, 52, no 241, 1954, p. 213-223.
(4) R. TRUMPY, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 5, 1955, p. 217-231.
(5) M. GIGNOUX et L. MORET, *Géologie stratigraphique*, 5e éd., 1960, p. 732.
(6) R. TRUMPY, *Ecl. géol. helv.*, 47, no 2, 1954, p. 315-359.

(*Laboratoire de Géologie et de Minéralogie, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de coulées basiques sous-aquatiques dans le massif cristallin de la Dora-Maïra (Alpes piémontaises cottiennes).* Note de M. **Pierre Vialon**, transmise par M. Léon Moret.

La série cristallophyllienne du massif de Dora-Maïra, considéré jusqu'alors comme l'un des « massifs cristallins internes », antéhouiller, des Alpes penniques, est constituée, au moins dans sa partie méridionale, par des roches d'origine détritique, métamorphisées dans une zone de profondeur moyenne. Cette série comporte, en outre, de fréquents niveaux amphiboliques, généralement de faible extension.

La carte géologique italienne au 1/100 000e [1], représente ces formations en prasinites et amphibolites indifférenciées. Au court d'un travail récent, il nous a été possible de définir certaines de ces roches vertes comme d'anciennes coulées sous-marines plus ou moins métamorphisées. En effet, la transformation subie n'a pas été suffisante pour oblitérer totalement des textures en coussins (pillow-lavas).

Ces coulées en coussins sont particulièrement remarquables au Nord de Bobbio-Pellice, dans les gorges d'un affluent du Pellice : Le Subiasco. (Carte au 1/25 000e Bobbio-Pellice; $x = 5\ 188$, $y = 6\ 545$). Là, le massif amphibolique, au cœur de la série quartzitique et gneissique, est d'étendue limitée mais présente plusieurs faciès intéressants. Les « pillows lavas », en particulier, se présentent de deux façons :

— soit en coussins intercalés dans la série détritique;

— soit en coussins inclus dans la zone volcanique proprement dite.

Cette zone volcanique principale est constituée par un amas confus et replié sur lui-même, où alternent des amphibolites massives à grenat, des amphibolites en coussins et de faibles intercalations détritiques à faciès pyroclastique, ou localement conglomératique, métamorphique.

Les coussins de cette formation, ellipsoïdes dont la grande dimension ne dépasse pas 0,50 m, apparaissent en brusques amas au sein des amphibolites massives. La matrice entre coussins est généralement extrêmement réduite et les coussins se moulent les uns sur les autres. La structure concentrique n'en est pas moins nette, et il est possible, en un point, de constater que les pédoncules des coussins indiquent un renversement de la série.

Pour chaque coussin, l'enveloppe régulière, d'une épaisseur moyenne de 10 cm, a un aspect de prasinite rubannée. Les lits de ferromagnésiens paraissent constitués par un feutrage mal orienté de chlorite et d'amphibole, les lits clairs par de l'albite et des épidotes. L'étude microscopique confirme ce point de vue, et montre des aiguilles de hornblende et des lamelles de chlorite (pennine et clinochlore), enchevêtrées et mêlées à de la zoïsite. Les grenats, légèrement biréfringents, sont nombreux. En quantité très subor-

donnée, existent de petits nids phylliteux, formés d'un mélange de lamelles très fraîches de phengite et de biotite verte. Tous ces composants sont repris par une albitisation importante qui intervient en engluant tous les minéraux anciens dans ses plages amiboïdes.

Le passage entre cette enveloppe prasinitique et le cœur du coussin est parfaitement progressif. A l'œil nu, ce noyau apparaît beaucoup plus massif, et aucune structure n'est visible. Le microscope permet de voir que depuis la croûte externe les aiguilles d'amphibole diminuent en taille et en nombre, et que le grain est d'une façon générale extrêmement fin et porphyroblastique. Il s'agit d'une « pâte » dont le fond est riche en granules d'épidote, en chlorite et en amas de fins cristaux de sphène et de leucoxène. Cette « pâte » semble représenter l'ancien verre volcanique, dans lequel se détachent quelques cristaux automorphes mais de taille réduite : hornblende, phengite, zoïsite et grenat calcique auréolé de fine épidote. Il est important de souligner l'absence presque totale d'albite nouvelle et de phyllite du type biotite verte dans ces noyaux de « pillows lavas », contrairement à ce qu'on a rencontré dans l'écorce des coussins. Enfin, il est parfois possible de discerner la persistance occasionnelle d'une structure intersertale de microlites plagioclasiques, réduits à l'état de fantômes par les phyllites et les épidotes.

Les formations pyroclastiques localement intercalées dans ces laves, sont des roches à l'aspect quartzitique, à traînées ou nodules verdâtres mal définis, à petits ocelles de quartz. Le quartz et l'albite forment de belles recristallisations dans une matrice claire englobant les masses épidotiques et chloriteuses où la phengite et la biotite verte sont des nouveaux venus importants et bien cristallisés.

Quant aux coussins épars dans les zones essentiellement détritiques, leur étude permet de conclure à leur parfaite identité avec les précédents. On doit cependant noter que le métamorphisme y semble plus accentué, surtout dans le cœur des pillows. En effet, les recristallisations de phengite et de hornblende y sont plus poussées que précédemment. On peut penser que ces coussins isolés de la masse volcanique principale, en sont des éléments détachés par simple gravité dans les sédiments environnants.

La découverte de coulées de laves sous-aquatiques, nettement définies par la présence de coussins, parfaitement interstratifiées dans la série détritique et métamorphique de Dora-Maïra, la présence de minéraux traduisant un métamorphisme unique et d'intensité moyenne à faible, apportent une nouvelle série d'arguments en faveur de l'hypothèse déjà émise tendant à attribuer un âge permo-houiller à une grande partie du massif de Dora-Maïra ([2]).

Nous avons là, en effet, un élément de convergence supplémentaire avec des séries permo-carbonifères déjà lithologiquement très comparables. En effet, les formations détritiques de Vanoise, paraissant être les homologues

de celles de Dora-Maïra, montrent des épanchements volcaniques intercalés dans la série [3].

Dans les schistes de Casanna du Val de Bagnes, ce sont même des « pillows lavas » qui ont été découverts dans les sédiments détritiques [4]. Il semble donc bien que ces zones réputées permo-houillères aient été le siège d'un volcanisme relativement intense, émettant des coulées dans des bassins de sédimentation détritique.

Nous pourrions donc en Dora-Maïra nous trouver également en présence de ce que F. Ellenberger nomme « le deuxième cycle des roches vertes penniques », ici géographiquement très proche du troisième, celui du massif amphibolique du mont Viso.

(1) *Carte géologique d'Italie au* 1/100 000e, no 67.

(2) P. Vialon, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1886.

(3) F. Ellenberger, *Étude géologique du pays de Vanoise* (*Thèse*), *Mém. Carte géol. de France*, 1958.

(4) J. P. Schaer, *Géologie de la partie septentrionale de l'éventail de Bagnes* (*Thèse*), Université de Neuchâtel, 1960.

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

GÉOLOGIE DE LA MÉDITERRANÉE. — *Les chaînons calcaires du Nord-Est sicilien. Comparaisons avec la Chaîne calcaire d'Algérie.* Note (*) de M. **André Caire** présentée par M. Jacques Bourcart.

Les chaînons calcaires du Nord-Est sicilien présentent des orientations variées. A l'Ouest de la région de Taormina, ils s'alignent dans une direction sensiblement Est-Ouest. Au Nord de Taormina, plusieurs bandes s'alignent du Sud au Nord. On observe, en outre, des écailles perdues en plein pays métamorphique (région de Novara). Cette dispersion paraît explicable, en grande partie, par des phénomènes de décollement et de glissement. Il semble que le socle cristallin, en s'écaillant et se soulevant, ait raccourci sa surface, et provoqué le décollement de la couverture, enveloppe semi-rigide où dominent les calcaires du Secondaire et de l'Éocène. Ce décollement s'est parfois opéré au sein de micaschistes qui recélaient des niveaux plastiques. L'un de ces niveaux de clivage apparaît au Nord de Taormina, où plusieurs bandes calcaires sont liées à des semelles de micaschistes qui présentent des épaisseurs à peu près identiques. Ailleurs, les calcaires se sont déplacés sur un terrain lubrifiant très analogue au complexe triasique du Tell algérien.

En outre, des disharmonies apparaissent dans certaines écailles, au niveau de la scaglia, et de nombreuses complications locales résultent de mouvements contemporains ou postérieurs au glissement : certaines lames calcaires présentent des plongements aberrants qui ont pu faire penser à des écaillages dirigés en sens inverse du déplacement réel.

En Algérie, on trouve dans la Chaîne calcaire l'équivalent des chaînons calcaires péloritains ([1]), ([2]), ([3]). Cette équivalence est paléogéographiquement certaine. Du Secondaire à l'Éocène, les monts péloritains et les massifs kabyles étaient en effet réunis au sein du grand domaine rifo-calabrais. Ce domaine, dont les tronçons s'alignent aujourd'hui sur une distance de plus de 2 000 km, correspond au « bourrelet marginal » du continent africain, zone de hauts fonds entre le sillon tellien, au Sud, et la fosse des Flyschs internes, au Nord ([4]), ([5]), ([6]). Des calcaires s'y déposent, surtout au Lias et au Lutétien, qui, par leur rigidité, imposeront un style tectonique cassant.

La Chaîne calcaire d'Algérie est moulée sur le bord externe des massifs kabyles. En l'absence de niveau plastique, elle est restée solidaire des schistes cristallins sous-jacents ([1]), ([7]). Sur ces deux points, elle s'oppose donc aux chaînons calcaires des monts péloritains.

En ce qui concerne l'évolution tectonique tertiaire, on sait que la première période orogénique se déroule, dans tout le domaine rifo-calabrais, entre le Lutétien supérieur et le Miocène post-nappes. Quant à la phase responsable des grands mouvements tangentiels, elle se situe au voisi-

nage de la limite Oligocène-Miocène. Elle est précédée, accompagnée ou suivie, suivant les points, de dépôts qui s'intègrent dans un complexe aux limites chronologiques imprécises. Ce complexe comprend du Miocène inférieur en Sicile, et je l'ai nommé Oligo-Miocène ([6]).

Pour ce qui est des phénomènes tectoniques, il faut distinguer trois catégories d'actions : la formation des nappes de socle et des écailles de couverture liées au socle; le glissement d'une couverture qui s'est désolidarisée du socle sous-jacent et le déplacement des Flyschs d'origine interne.

Dans les monts péloritains, l'écaillage de la couverture a dû se produire avant le dépôt du complexe oligo-miocène, car ce dernier n'est pas engagé dans les imbrications. Toutefois, certains paquets d'écailles entrent en contact anormal avec le complexe. Le glissement généralisé des écailles semble donc postérieur (ou contemporain) au dépôt de ce complexe oligo-miocène. En Afrique du Nord, le même complexe est généralement impliqué dans les écailles de la Chaîne calcaire (exemple : Djurdjura). Il semblerait ainsi qu'on puisse distinguer deux phases, ou sous-phases : la première, peu accentuée dans le Djurdjura, aurait provoqué l'écaillage de la couverture dans les monts péloritains; la seconde correspondrait à l'écaillage paroxysmal du Djurdjura et au glissement des écailles péloritaines. Cependant, l'écaillage proprement dit peut être de même âge en tous les points du domaine rifo-calabrais : puisqu'il est daté par rapport au complexe oligo-miocène, il suffit en effet d'admettre que ce complexe n'a pas commencé à se déposer partout au même moment. Ainsi l'Oligo-Miocène aurait-il pu commencer et s'achever plus tard en Sicile qu'en Algérie.

La question vient alors de savoir si ce complexe peut être daté, et si les phénomènes de remaniement ne risquent pas de fausser les estimations d'âge fondées sur la microfaune. A ce propos, il faut noter que les matériaux du complexe oligo-miocène proviennent essentiellement de la fosse des Flyschs internes. En Afrique du Nord, on admet que ces Flyschs se sont déplacés sous forme de nappes de glissement, alors qu'en Sicile, divers auteurs interprètent ces déplacements en faisant appel aux phénomènes de resédimentation. Cependant, il faut bien voir que la resédimentation à l'état de produits détritiques fins, le déplacement de petites klippes sédimentaires, de lambeaux exotiques, de lames et de nappes de glissement, font partie d'un même ensemble. Il s'agit dans tous les cas de migrations latérales, les limites étant incertaines entre phénomènes sédimentaires et tectoniques.

Pour rester dans le domaine de la tectonique, on peut dire qu'à l'échelle du domaine rifo-calabrais, plusieurs phénomènes semblent avoir été déclenchés successivement : écaillage du socle et de la couverture solidaire, décollement local de la couverture. Suivant les régions, ces phénomènes ont pu se prolonger, ou reprendre, lors de la période de sédimentation et de glissement des Flyschs. Actuellement, on peut dire que tous ces phéno-

mènes sont enfermés dans les limites de l'Oligo-Miocène, d'autant que ces limites sont encore indécises. Si l'on fait abstraction des particularités locales, l'unité de plan et d'évolution reste donc évidente entre les divers tronçons du domaine rifo-calabrais.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) L. GLANGEAUD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 27, 1926, p. 47-60, et (6), 1, 1951, p. 735-762.

(2) G. CASTANY, *Ann. Mines et Géol.*, Tunis, n° 16, 1956.

(3) E. BENEO, *Bol. Serv. geol. Ital.*, 72, n° 1, 1950, p. 9-16, et 73, n° 2, 1951, p. 409-438; *Atti VII Conv. naz. Petrol.*, Taormina, 1, 1952, p. 347-351.

(4) M. DURAND DELGA et M. MATTAUER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2364 et 2499; *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1960, p. 22-25.

(5) A. CAIRE, G. CASTANY, L. GLANGEAUD et M. MATTAUER, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 1, n° 8, 1959, p. 787-795.

(6) A. CAIRE et M. MATTAUER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1804.

(7) J. FLANDRIN, *XIX*e *Congr. géol. intern. Alger*, 1952, Mon. rég., 1re série, Algérie, n° 19

GÉOLOGIE ET THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Application de la théorie de l'Information aux sciences de la Terre : choix des méthodes.* Note (*) de M. **Claude Allègre**, présentée par M. Louis de Broglie.

La croûte terrestre, contient les informations concernant son histoire. L'extraction de ces informations, qui est le travail du géologue, doit obéir aux règles définies dans le cadre de la Théorie générale de l'information [1]. Mais les théorèmes généraux demandent à être adaptés aux problèmes particuliers de la Géologie. Dans ce cas, en effet, codes, mémoires et bruits nous sont naturellement imposés. Le géologue doit donc se limiter à choisir parmi les divers codes possibles, celui qui lui paraît le plus adapté à un problème donné; ce choix étant fait, il résoudra le problème par l'Algèbre de l'information, critiquera et fixera le degré de validité de ses résultats.

Mais, dans une seconde phase, il n'oubliera pas que, si un phénomène est un bruit gênant la transmission de l'information pour un problème donné, il est lui-même un message qu'il est intéressant de connaître. Il ne pourra donc se contenter de la connaissance aléatoire du « bruit ». Il essaiera, toutes les fois que cela sera possible, de transformer ce bruit en une perturbation, c'est-à-dire de le déterminer.

Choix des méthodes. — La nature nous offre divers codes permettant la transmission de l'information : code paléontologique, code pétrographique, code géochimique, code tectonique, etc. Les « bruits » géologiques perturbent de manière différente les divers codes. Finalement il s'agit de choisir le système « code-voie » qui, pour un problème donné, transmet le maximum d'informations.

Problème du codage proprement dit. — On appelle « capacité d'information d'un code » la quantité $C = k \log V$. V, étant le nombre d'états distincts possibles du code, s'appelle la quantité de variété du code. Exemple : Soit un magma de composition chimique donnée. Supposons que sous l'influence de la pression, de la température et de la vitesse de refroidissement, il ne puisse donner que trois textures différentes, la capacité d'information du code texture sera $C = k \log 3$. Les possibilités de transmissions d'un message donné au moyen d'un code donné sont déterminées par les théorèmes de Shannon.

Lorsqu'un message contenant la quantité d'information I doit être codé au moyen d'un code de capacité C :

1. si $C \geqq I$ la transmission est toujours possible;

2. si $C < I$ la transmission n'est possible qu'en tolérant, *a priori*, une certaine marge d'erreur.

Exemple : La dendrochronologie et la transmission de l'information chronologique en années d'une part, la Paléontologie stratigraphique et

la même information chronologique d'autre part, illustrent respectivement les cas nos 1 et 2. Le géologue devra toujours ramener le problème au cas no 1 en réduisant l'information qu'il désire connaître. Il le fait en quantifiant de manière plus large le message. Dans l'exemple précédent (cas no 2), il ne demandera plus une chronologie en années, mais en étages.

Problème des perturbations et des bruits. — On appelle « bruit » tout phénomène aléatoire qui gêne la transmission de l'information. On réservera le nom de « perturbation » aux phénomènes déterminés et connus qui ont le même rôle. En soulignant que le but de l'étude du « bruit » est sa transformation en perturbation, nous nous contenterons ici de l'étude du trouble que produit le « bruit » dans la transmission de l'information. Les relations de Carnot-Brillouin lient l'entropie du système physique, support de l'information, à la quantité totale d'information contenue dans celui-ci. Ces relations permettent en Géologie d'utiliser la formule de Tuller-Shannon, comme formule idéale limite dans l'évaluation de la capacité de transmission d'un ensemble de roches. Celle-ci, rappelons-le, établit que $C' \max = K' \log [I + (P/N)]$, P étant la puissance du signal, N étant la puissance du « bruit ». Toutefois, en Géologie, nous devons nous occuper généralement de l'influence des divers « bruits » géologiques (érosion, métamorphisme, migrations diverses, etc.) sur les systèmes d'informations à « adresse déterminée ». Exemple : Influence du métamorphisme sur le code strato-paléontologique. Il nous faut donc trouver une mesure du « bruit » pour ces problèmes particuliers. Généralisant la formule de Tuller-Shannon nous proposons de mesurer l'influence du bruit sur un code déterminé par la relation

$$C = K' \log\left(I + \frac{I\,V^s}{V^b}\right),$$

V^s étant la quantité de variété du code;

V^b étant la modification de la quantité de variété due au bruit.

Mais il nous semble que pour la géologie une formule globale de transmission du système code-voie était souhaitable. Nous proposons donc de mesurer cette capacité totale par l'expression

$$C = k \operatorname{Log} V_c F_b,$$

V_c étant la quantité de variété du code, F_b étant le « facteur de bruit » défini par le rapport $(V_c - V_b)/V_c = F_b$, V_b étant la diminution de variété due au bruit.

Si le bruit est absent, $V_b = 0$, $F_b = 1$. Si le bruit est tel que la quantité de variété finale est 1, aucune transmission d'information n'est possible, $V_b = V_c$ et $F_b = 0$. Exemple : Le métamorphisme détruit les fossiles $C = 0$. Nous aurons donc à déterminer pour chaque code les V_b correspondant aux divers bruits. Ce sera l'un des objets des études sur le métamorphisme, l'érosion, etc.

Extraction de l'information. — Les relations de Carnot-Brillouin disent aussi qu'un système physique ne nous livre une partie de l'information qu'il contient qu'au prix d'une certaine dépense.

Deux considérations sont importantes dans ce sens : 1° le rendement informationnel d'une méthode d'étude (rapport entre la quantité d'information fournie et le « coût » de cette méthode); 2° le fait que l'extraction de l'information perturbe le système physique, donc introduit une perte d'information. Cette perte est inversement proportionnelle à la différence énergétique entre le système transmetteur et le système récepteur. Nous devons donc nous placer de manière à avoir le minimum de pertes. Exemple : Le fait de casser des roches constituant une montagne, pour l'étudier, perturbe très peu l'information contenue dans celle-ci; par contre, pour faire des mesures de géologie nucléaire nous devons, afin de ne pas perturber l'information qui est contenue dans les noyaux, nous placer (grâce à un appareil approprié) à leur niveau énergétique. Ceci ne sera obtenu que grâce à une augmentation du coût et un abaissement du rendement informationnel. Outre son intérêt théorique certain, ces derniers points conditionnent fortement le choix et la validité des méthodes (en géologie appliquée et économique notamment).

Conclusion. — Nous voyons donc que, grâce à la théorie de l'information, un choix judicieux de méthode est possible *a priori* au sujet d'un problème donné. Il est guidé par deux choses : *a.* la définition de l'information qu'on veut obtenir (adresse et quantification); *b.* l'étude des capacités et des rendements.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) L. Brillouin, *La Science et la théorie de l'information*, Masson, Paris, 1959; Shannon et Weaver, *The mathematical theory of communication*, University of Illinois press; Woodward, *Probabilités, analyses fréquentielles, information. Théorie du radar*, Eyrolles, Paris; A. M. Yaglom et I. M. Yaglom, *Probabilités et Information*, Dunod, Paris.

(*Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure.*)

SÉISMO-GÉOLOGIE. — *Les variations du bruit de fond séismique dans le bassin parisien.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Carron** et **Philippe Nozières**, présentée par M. Francis Perrin.

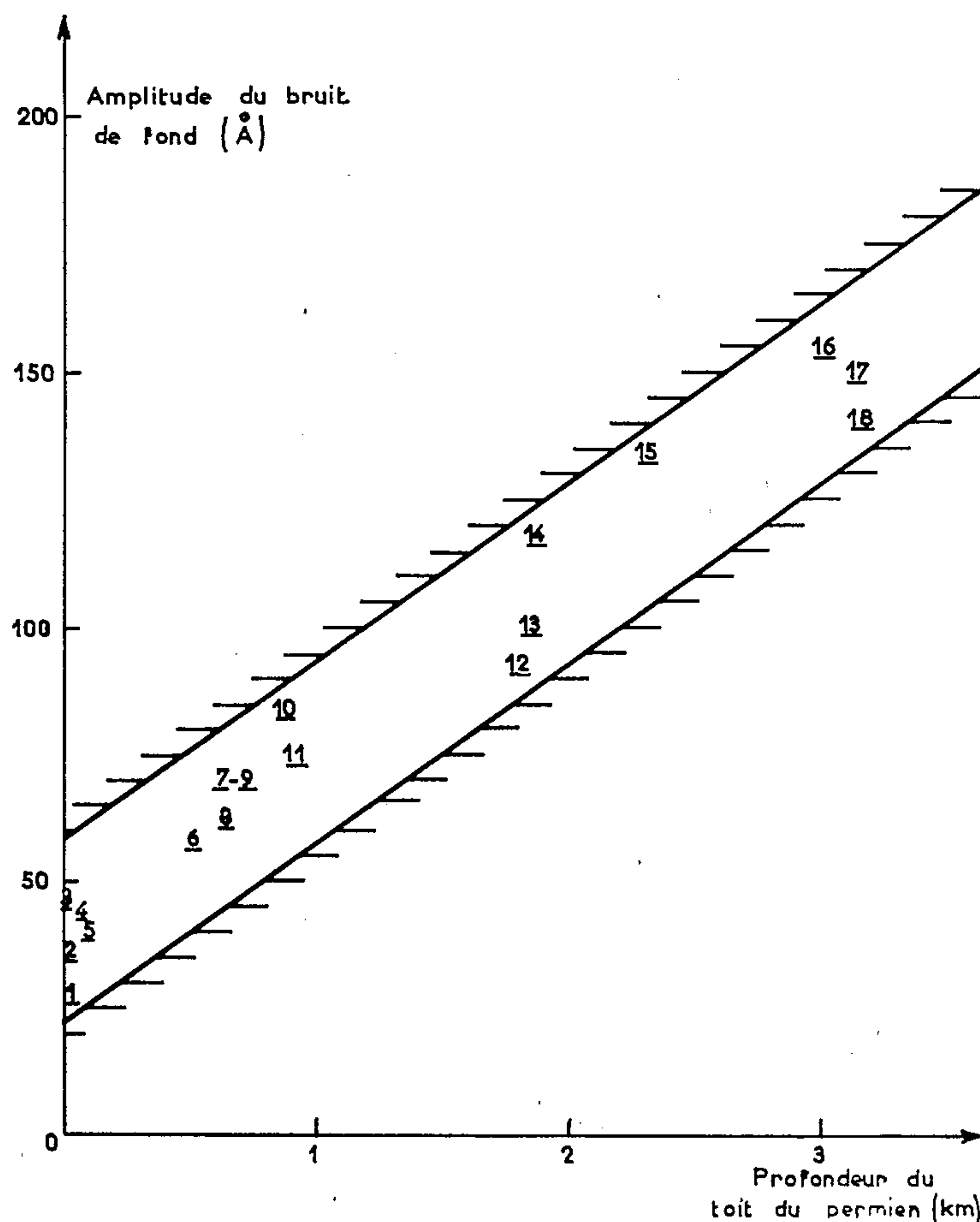
On a relevé le bruit de fond séismique en 18 stations du bassin parisien, sur 1 c/s et au-dessus. Une corrélation très nette existe entre l'amplitude de ce bruit de fond et l'épaisseur du sédiment au-dessus du Permien.

L'influence de la nature du sol sur le bruit de fond séismique a déjà été soulignée par divers auteurs : il semble que l'amplitude du bruit de fond soit beaucoup plus importante sur un terrain sédimentaire que sur le socle granitique. Ce facteur influe aussi sur l'amplitude des signaux séismiques, quoique de façon moins marquée. Les données expérimentales existantes sont éparses, et concernent en général une gamme de fréquences assez lentes, de l'ordre de 0,1 c/s. Nous avons repris l'étude de ce phénomène à l'aide de séismographes opérant dans la gamme 1 c/s. Nous éliminons ainsi l'influence des microséismes classiques (surtout ceux d'origine marine). L'appareil utilisé est un séismographe vertical de grande sensibilité, mis au point par le Service de Détection du Commissariat à l'Énergie atomique.

Station n°	Situation des stations.		Profondeur du toit du permien (m).	Nature de l'affleurement.	Fréquence. (c/s).
1.......	0°,138 W	51°,430 N	0	Granulite	1,3
2.......	1,691 E	52,521 N	0	Granite	1,1
3.......	2,112 E	52,742 N	0	»	1,3
4.......	1,965 E	52,765 N	15	Hettangien	1,3
5.......	1,960 E	52,775 N	35	Sinémurien	1,3
6.......	0,430 W	51,995 N	500	Bathonien	1,2
7.......	1,459 E	53,050 N	650	Kimméridgien	2
8.......	1,577 E	53,025 N	650	Calc. Tonnerre	1,8
9.......	0,180 E	52,100 N	700	Calc. Berry	1,4
10.......	0,936 W	53,689 N	850	Argile à silex	1,7
11.......	1,455 E	53,082 N	900	Kimméridgien	1,8
12.......	0,630 E	53,375 N	1 800	Craie sénonienne décalcifiée	2,2
13.......	0,560 E	53,390 N	1 850	Cailloutis sparnaciens	1,9
14.......	0,270 N	54,320 N	1 850	Sables orléanais	1,7
15.......	0,659 E	53,651 N	2 300	Cailloutis sparnaciens	2,5
16.......	1,291 E	54,141 N	3 000	Calc. Champigny	3
17.......	1,288 E	54,060 N	3 150	» »	3
18.......	1,176 E	54,159 N	3 150	Calc. Saint-Ouen	2,8

Le bruit de fond enregistré est notablement plus élevé dans le bassin de Paris que sur ses bordures cristallines (Morvan, Creuse). A titre de

référence, nous l'avons comparé aux enregistrements obtenus dans trois stations fixes situées sur le granite. L'amplitude du bruit de fond varie beaucoup en ces points d'un jour à l'autre (elle arrive parfois à doubler) mais ces fluctuations ne semblent pas avoir d'influence sur le bruit en terrain sédimentaire, dont l'origine serait ainsi purement locale. La situation géographique n'intervient apparemment pas, puisque les enregistrements



L'amplitude moyenne du bruit de fond en fonction de la profondeur du toit du permien. Les chiffres réfèrent aux numéros des différentes stations énumérées dans le tableau.

sont identiques à Chartres et Auxerre (10-11), dans l'Orléanais et près de Fontainebleau (13-14). De même, ce bruit de fond semble sans relation avec la nature des couches à l'affleurement : l'amplitude et la fréquence enregistrées sur les sables de l'Orléanais (14) sont intermédiaires entre celles du Bathonien (6) et des calcaires de Brie (16-18).

Nous avons donc retenu comme variable, en première approximation, l'épaisseur de la série sédimentaire fournie par les sondages pétroliers profonds. Nous avons situé la discontinuité de propagation au toit du Permien; l'expérience des prospecteurs montre en effet qu'il est très difficile de distinguer cet étage du socle. L'amplitude et la fréquence moyennes

ont été évaluées assez grossièrement sur les enregistrements, et sont entachées d'une erreur de l'ordre de 20 %. Compte tenu de cette marge d'incertitude, il apparaît nettement, sur le graphique ci-joint, une relation d'allure linéaire entre l'augmentation d'amplitude du bruit de fond et l'épaississement de la couverture sédimentaire [1]. La fréquence varie aussi dans le même sens, mais d'une manière moins régulière (*voir* tableau).

Il est encore prématuré d'essayer d'expliquer ces résultats d'une manière simple. Remarquons que, dès que l'épaisseur des sédiments dépasse une demi-longueur d'onde (1 à 2 km), les ondes séismiques se réfléchissent à l'interface sédiments-granite et restent ainsi « piégées » dans la couverture. Cette constatation ne suffit pas à expliquer l'augmentation de fréquence. Il faut sans doute envisager une évolution des processus de tassement des séries sédimentaires en fonction de leur âge. Dans le cas du bassin de Paris, en effet, l'épaisseur augmente par superposition de terrains de plus en plus récents, donc en moyenne de moins en moins « compactés ». L'influence d'un réajustement isostatique est peut-être également perceptible dans les régions où la subsidence a été la plus forte. Des expériences ultérieures permettront peut-être de préciser nos connaissances sur les propriétés mécaniques et dynamiques du sous-sol.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) Les résultats sont moins nets si l'on mesure les épaisseurs par rapport au socle. Ceci est dû à l'existence d'importants accidents antépermiens, presque entièrement comblés par celui-ci.

(*Laboratoire de Géologie et Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Utilisation de la mesure de la radioactivité naturelle des roches sédimentaires dans l'étude du Sidérolithique du Poitou.* Note de M. **Michel Steinberg**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La mesure de la radioactivité naturelle de différentes assises sidérolithiques permet de discuter de leur origine et de souligner les différences lithologiques.

J'ai déterminé le rayonnement β et γ d'une centaine d'échantillons. Le rayonnement $\beta + \gamma$ a été mesuré à l'aide d'un compteur Geiger (rendement 1/100e cm.g), le sédiment étant placé dans une capsule annulaire entourant le tube. Le rayonnement γ a été mesuré par scintillation. Dans ces deux séries d'expériences j'ai opéré à poids constant ([1]).

Les sédiments étudiés ont été récoltés sur le territoire de deux feuilles géologiques au 1/80 000e : Poitiers et Bressuire. Pour la feuille de Poitiers, les mesures ont porté sur deux groupes d'échantillons :

— Des sédiments argilo-sableux rattachés au Sidérolithique. Il s'agit de formations très variées, le plus souvent argileuses, contenant en de nombreux points d'importantes quantités de fer. Ces roches occupent de grandes surfaces de la région de Poitiers surtout au-dessus des plateaux Jurassiques entre les vallées du Clain et de la Gartempe.

— Des grès, dits argilolithes, qui se rencontrent surtout à l'Est de la Gartempe. Ces grès, le plus souvent grossiers, à ciment argileux, sont la prolongation vers le Sud des Grès de la Brenne ([2]).

Sur la feuille de Bressuire les formations étudiées sont :

— Le Cénomanien et essentiellement la partie inférieure de cet étage, formée de sables rarement argileux, mais fréquemment riches en glauconie ou en oxydes de fer dérivés de ce minéral. Ce Crétacé occupe le quart Nord-Est de la feuille de Bressuire (environs de Mirebeau, Coussay, etc.).

— Les sédiments considérés comme sidérolithiques qu'on trouve en placages importants au-dessus des assises secondaires dans la moitié Est de la carte. On peut les subdiviser en deux catégories : d'une part des lentilles sableuses dont le faciès extérieur ressemble beaucoup à celui du Cénomanien, d'autre part des zones sablo-argileuses dont la proportion sable/argile est du même ordre de grandeur que celle des sédiments sidérolithiques de la région de Poitiers, mais dont les faciès ne ressemblent à aucun de ceux rencontrés dans cette région.

Les résultats des mesures de radioactivité naturelle de ces différentes assises ont été réunis (*figure*) sous forme d'un graphique, les valeurs du rayonnement γ sont portées en abscisses et celles du rayonnement $\beta + \gamma$ en ordonnées.

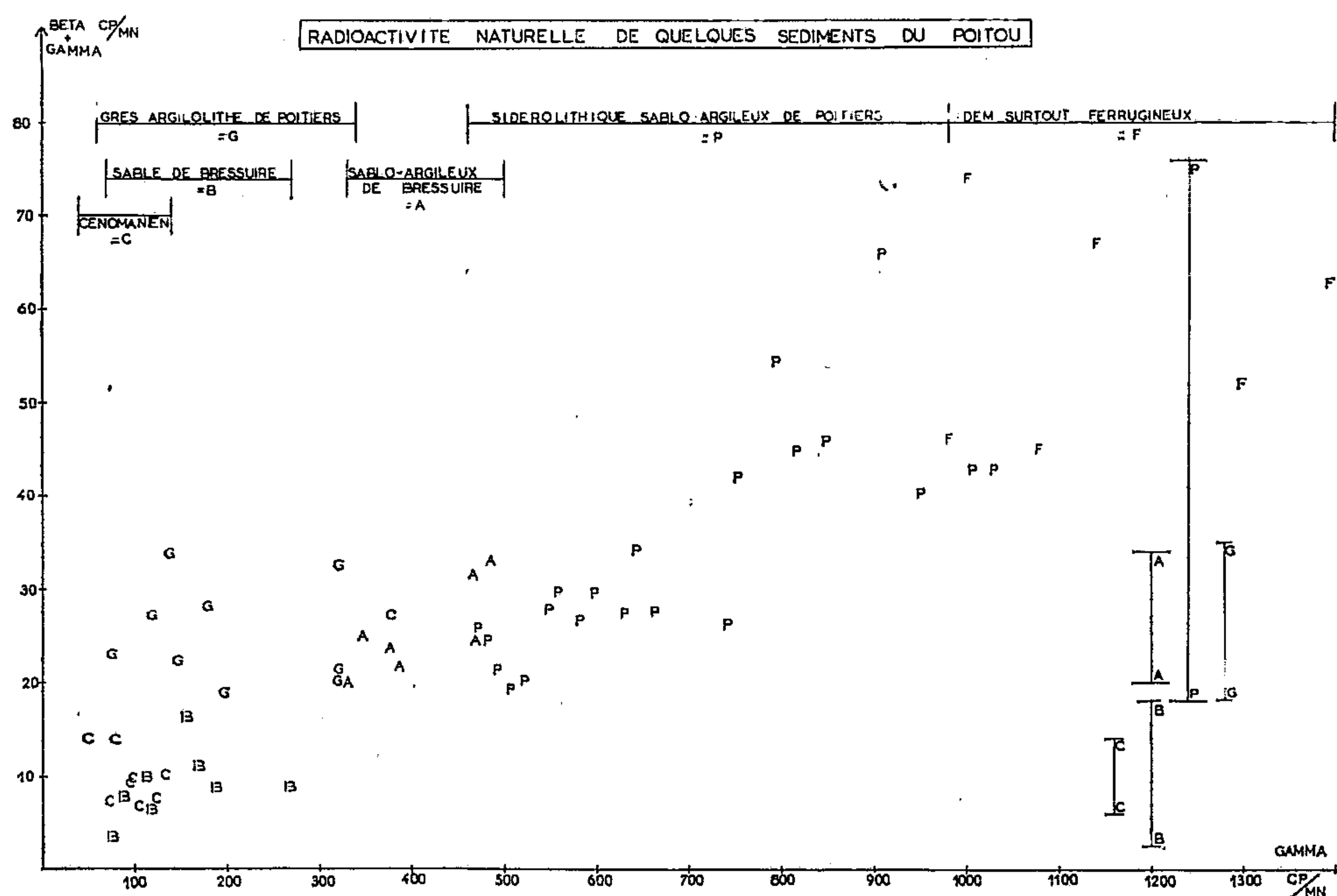
Ces valeurs sont données en coups par minute, déduction faite du fond continu. La différence d'échelle qui existe entre les deux axes est due au fait que le scintillomètre utilisé pour la mesure du rayonnement γ a un

rendement très supérieur au tube Geiger, et que la géométrie n'est pas la même. Pour faciliter la lecture de ce graphique, j'ai tracé parallèlement aux axes, des segments limités par les valeurs minimales et maximales des rayonnements pour chacune des formations étudiées.

Les résultats ainsi rassemblés permettent les constatations suivantes :

a. Pour les sédiments de la région de Poitiers :

— Les grès argilolithes et les roches argileuses possèdent des rayonnements γ nettement différents et, s'il n'en est pas de même pour le rayon-



nement $\beta + \gamma$, les deux assises se séparent très facilement en considérant le rapport $\alpha/\beta + \gamma$.

— J'ai constaté, à la suite de ces mesures, que les radioactivités les plus élevées se rencontraient pour deux sortes de sédiments. Tout d'abord pour des échantillons d'argiles grises riches en matière organique qui n'ont pas été portées sur ce graphique (elles possèdent un rayonnement γ de l'ordre de 1500 cp/mn et pour le $\beta + \gamma$ de 90 à 100 cp/mn). La concentration de certains éléments radioactifs par la matière organique a souvent été constaté et nous avons là un exemple supplémentaire.

De fortes valeurs de la radioactivité s'observent également pour des roches riches en fer, qu'il s'agisse de fer pisolithique presque pur ou de sédiments à phase argileuse très rouge et dont la phase sableuse contient des pisolithes ferrugineux. C'est cette constatation qui m'a conduit à diviser en deux le domaine du Sidérolithique de Poitiers (*figure*).

b. Les sédiments de la feuille de Bressuire :

— Les sables « Cénomaniens » et les sables « Sidérolithiques » présentent

presque les mêmes caractéristiques, aussi bien pour le rayonnement γ que pour le rayonnement β. Cette similitude ajoutée à la grande similitude des faciès des deux formations permettent de penser qu'il s'agit d'une seule et même assise géologique. S'il en est ainsi, il faut admettre une extension vers le Sud-Ouest de la mer cénomanienne largement supérieure à celle que laissent supposer les dépôts bien datés.

Cette constatation peut être rapprochée du fait que le rayonnement des sédiments sablo-argileux de la feuille de Bressuire est dans l'ensemble inférieur à celui des roches argileuses de la région de Poitiers. Il faut, d'autre part, signaler qu'une mesure concernant un échantillon sablo-argileux de Cénomanien donne des valeurs identiques à celles fournies par le Sidérolithique sablo-argileux de Bressuire. Tout en insistant sur le fait qu'il ne s'agit là que d'une mesure unique cette similitude est troublante.

Les caractéristiques « radioactives » des sédiments de la feuille de Bressuire conduisent à penser que ce qui est figuré comme Sidérolithique correspond peut-être, en de nombreux points, à une formation cénomanienne ou un remaniement de cette assise crétacée. Dans ce dernier cas, ces formations correspondraient à l'ensemble de roches sablo-argileuses de la région. Leur radioactivité naturelle plus élevée que celle des sédiments purement sableux serait due à la présence d'argile.

Il semble d'ailleurs que, d'une manière générale, un sédiment sableux et « normal », c'est-à-dire ne contenant pas un pourcentage exceptionnel de minéraux lourds, soit moins radioactif qu'un sédiment sablo-argileux.

Je ne considère d'ailleurs ces conclusions que comme des hypothèses qui doivent être contrôlées par d'autres techniques sédimentologiques. Je n'exclus nullement la présence de véritable Sidérolithique sur la feuille de Bressuire, provenant de l'altération des calcaires secondaires ou des roches métamorphiques et plutoniques de la Gâtine.

Il est enfin possible que le remaniement du Cénomanien se soit produit à l'époque sidérolithique, c'est-à-dire au milieu du Tertiaire.

Quoi qu'il en soit, ces mesures de radioactivité naturelle permettent d'affirmer que les dépôts sidérolithiques de la région de Poitiers ont une origine différente de celle des dépôts de la feuille de Bressuire. D'autre part, les différences lithologiques qui existent entre les formations argileuses et les grès argilolithes du Poitou se retrouvent dans leurs propriétés radioactives.

S'il se confirmait que le « Sidérolithique » de la région de Bressuire n'est en réalité qu'une formation plus ou moins remaniée du Cénomanien, on conçoit l'intérêt de l'étude systématique de la radioactivité naturelle des roches sédimentaires, étude qui comme nous venons de le voir pourrait permettre l'établissement de corrélations stratigraphiques.

(1) A. Rivière, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 964; *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5, 1955.
(2) J. Goguel, *Bull. Carte géol. C. R. Coll.*, 1937 39, 1938, p. 83-88.

(Laboratoire de Sédimentologie, Orsay.)

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur la variété des processus de genèse dolomitique.* Note de M. **André Michard**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Le cadre dans lequel, en France, on a tendance à vouloir faire entrer toutes les dolomies est trop étroit; il néglige plusieurs voies de genèse dolomitique, décrites ailleurs, voies dont nous voudrions ici souligner la variété.

A. *Dolomies de précipitation.* — G. Baron [1] a réalisé la précipitation de dolomies à partir de solutions chlorurées calco-magnésiennes et sodiques, carbonatées et bicarbonatées, chaudes, sous pression de gaz carbonique. Il a aussi montré qu'à partir des mêmes solutions dépourvues de bicarbonates, sans CO_2, sous simple pression d'azote, on n'obtient pas de carbonate double. Des expériences analogues, mais moins circonstanciées avaient conduit Kazakov, Ianateva et Chilingar [2] à des conclusions analogues.

Cherchant à transposer ces résultats du laboratoire à la nature, plusieurs auteurs ont souligné que de fortes teneurs en CO_2 existent dans les milieux en fermentation. Mais il faut se garder de dangereuses confusions et de remplacer comme le propose J. Ricour [3] les 5 atm de CO_2 pur (ou 4 chiffre de Chilingar) qui surmontent le flacon expérimental à froid (notons d'ailleurs que la précipitation intervient à 150°, sous une *pression hydrostatique* de 13 atm somme des *pressions partielles* $p_{H_2O} = 5$ et $p_{CO_2} = 8$ atm) par 50 (ou 40) m d'eau (eux-mêmes d'ailleurs sous 1 atm, dès la surface). Dans une mer supposée azoïque sous une atmosphère où CO_2 est très faible, de l'ordre de 3.10^{-4} atm, la concentration en CO_2 dissous et en bicarbonates (c'est ce qui compte pour la précipitation éventuelle des carbonates), ne varie avec la profondeur que selon la température et reste faible, de l'ordre de ce qu'elle est en surface (*voir* les courbes de solubilité des gaz en mer dans les Ouvrages de Géochimie marine). *Voir* la loi de Henry : La solubilité d'un gaz aux faibles concentrations est proportionnelle à la pression partielle de ce gaz au-dessus du solvant. Par contre cette concentration varie biologiquement, et avec la profondeur dans la mesure où les zones biologiques diffèrent suivant la profondeur. Elle diminue dans les zones superficielles photosynthétisantes (et dans quelques milieux chimiosynthétisants); elle augmente par la respiration, dans les milieux en fermentation (bactéries hétérotrophes essentiellement) qu'on trouve principalement sur les fonds vaseux et éventuellement du fait de phénomènes volcaniques sous-marins. La profondeur interviendra enfin vis-à-vis du renouvellement de l'eau, de son agitation, de la diffusion du CO_2.

Ayant rendu au rôle de la profondeur son importance exacte, nous voudrions maintenant replacer p_{CO_2} à son rang parmi les autres caractéristiques physicochimiques des eaux naturelles.

Le pH ne dépend pas que du CO_2 mais aussi des nombreux acides formés dans la fermentation. Une acidité trop grande nuirait à la précipitation de carbonates. Seules certaines fermentations seront favorables : fermentations ammoniacales [Téodorovitch ([4])] fermentations dues aux bactéries désulfurisantes [Cl. Lalou ([2])], etc.

D'autres auteurs ont d'ailleurs insisté sur l'importance des *sulfates*, Téodorovitch ([4]) explique la zonalité des dépôts du Kara Bougaz à dolomite et gypse par des équations chimiques faisant intervenir les sulfates. Tout récemment Zeller et coll. ([5]) ont précipité la dolomite (déterminée aux rayons X) à partir de solutions de $(NO_3)_2$ Ca, SO_4 Mg et CO_3 Na_2 sous pression normale et à faible température. Ils ont établi qu'en remplaçant le sulfate de magnésium par un chlorure, on n'obtenait plus de dolomite. Au contraire Brückner avait dès longtemps montré que dans des eaux très chargées en sulfates la dolomite est plus soluble que la calcite.

Enfin, Aldermann et Skinner ([2]) ont établi, étudiant des lagunes et lacs salés australiens, que la précipitation dolomitique s'y déclenchait à la suite de l'*absorption du* CO_2 par les *Rupia* proliférant au printemps dans des eaux moyennement ou fortement salées à des *pH élevés* jusqu'à 9,3.

Notons pour terminer que *le rH* n'est peut-être pas indifférent pour la définition d'un milieu dolomitisant.

B. *Dolomies organogènes diagénétiques.* — La formation de calcaires dolomitiques secondaires par diagenèse interne d'un caustobiolithe est trop négligée. Chave ([2]), approfondissant des idées déjà anciennes a montré que tous les squelettes calcitiques sont magnésiens d'autant plus que les *eaux* sont *chaudes*; le magnésium est *in vivo* en solution solide dans la calcite, mais lentement un réajustement s'effectue (*diagenèse*) qui conduit aux formes stables dolomite et calcite. C'est un tel processus qu'invoque Kübler ([6]) pour expliquer la formation des calcaires et craies magnésiennes lacustres du Jura neuchâtelois.

C. *Dolomies pénécontemporaines « épigénétiques ».* — Nous désignons ainsi des calcaires dolomitiques secondaires comme les précédents, comme eux en gros stratifiés, mais avec une irrégularité fréquente du mur. On les explique par un enrichissement en magnésium *per descensum*, de la mer à la vase fraîchement déposée. Cette théorie est appuyée par les études classiques de Rivière ([2]) et selon cet auteur, cette dolomitisation est favorisée par des *pH élevés par appauvrissement en* CO_2 (eaux chaudes et peu profondes avec photosynthèse active).

Par contre une étude de Chave ([2]) portant il est vrai sur des sédiments caustobiolitiques déjà magnésiens, semble montrer qu'une telle dolomitisation *per descensum* n'existe pas *aujourd'hui* dans les conditions naturelles.

D. *Dolomies structurales tardives.* — Leur formation de type « hydrothermal » pose quelques problèmes. Tout d'abord l'origine du fluide dolomitisant n'est pas bien élucidée (dédolomitisation de masses dolomitiques surtout; origine fumerollienne ?). Ensuite la nature de ce fluide.

D'après les géologues de l'Institut Français du Pétrole ([2]), ce fluide aurait toute chance d'être *basique* : la phase silicatée et tout particulièrement le quartz subit une forte dissolution dans les parties dolomitisées. Au contraire G. Baron ([1]) réalise la dolomitisation de la calcite par une solution magnésienne chaude légèrement *acide*, sous forte pression de CO_2. Il y a encore là une divergence qui traduit sans doute la variété des processus possibles rien que pour la dolomitisation structurale.

C'est sur cette variété générale, soulignée par Téodorovitch dès 1958 ([4]) que j'ai voulu attirer l'attention par cette revue rapide des différentes genèses dolomitiques. Pour tout essai de classification génétique détaillée des dolomies ou aussi bien de reconstitution paléogéographique, il importe de connaître exactement les limites de certains processus (CO_2, profondeur) et de ne négliger aucun processus possible.

(1) G. Baron, *Revue I. F. P.*, 15, 1960, p. 3-68.
(2) *Voir* la bibliographie citée *in* G. Baron (1) et *in* J. Ricour (3).
(3) J. Ricour, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1798.
(4) G. I. Téodorovitch, *Ecl. Geol. Helv.*, 51, 1958, p. 767-773.
(5) E. J. Zeller et coll., *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 70, 1959, p. 1704.
(6) B. Kübler, *Ecl. Geol. Helv.*, 51, 1958, p. 676-685.

(*Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure.*)

MÉTÉOROLOGIE. — *Étude de la variation demi-diurne lunaire de la pression atmosphérique à Tamanrasset.* Note de M[me] **Françoise Duclaux** et M. **Rolland Will**, présentée par M. Charles Maurain.

On a déterminé l'onde lunaire semi-diurne de la pression atmosphérique à Tamanrasset. Son amplitude est voisine de 30 μbars et cette valeur semble convenir à la latitude de la station. L'onde est maximale au voisinage de la culmination, entre 11,5 et 13,5 heures lunaires selon la saison.

Nous avons déterminé l'onde semi-diurne de la pression atmosphérique à Tamanrasset en utilisant la méthode d'Egedal (1).

Les valeurs sur lesquelles a porté le travail sont celles qui sont relevées toutes les deux heures sur les enregistrements du barographe de l'observatoire pendant les années 1952 à 1959, soit huit ans. Il n'a pas été tenu compte de la correction barométrique pour les raisons que nous allons exposer. La correction barométrique est obtenue de la façon suivante : chaque jour, à 06, 12 et 18 h T. U., on fait une lecture de baromètre à mercure et l'on calcule la valeur p_0 de la pression réduite à 0° et corrigée de gravité. On calcule ensuite la différence $dp = p_0 - p$, dans laquelle p est la lecture du barographe, et l'on trace la courbe journalière en interpolant entre ces trois points. La correction de gravité est pratiquement constante, et une étude détaillée de dp fait ressortir les faits suivants : dp a une variation diurne et une variation annuelle. L'onde diurne est maximale à 8 h et minimale à 16 h; l'onde annuelle est maximale en juin-juillet et minimale en décembre-janvier. Il est donc permis de supposer que dp a une origine thermique solaire et ceci d'autant plus qu'elle a même forme diurne que l'onde thermique diurne mise en évidence par Angot (2). Comme, d'autre part, la variation diurne de dp est largement extrapolée, il est difficile d'en tenir compte d'une façon rigoureuse et mieux vaut admettre que c'est un phénomène diurne solaire qui sera éliminé par le calcul.

Les huit années ont été étudiées dans leur ensemble, puis séparées en trois séries : hiver (novembre, décembre, janvier, février), équinoxes (mars, avril, septembre, octobre) et été (mai, juin, juillet, août). Le facteur d'amplification suivant a été utilisé : 1,0584.

Le développement en série de Fourier a été fait par la méthode classique; on n'en a retenu que l'onde semi-diurne :

$$\Delta p = c_2 \sin(2\tau + \lambda_2).$$

On a calculé l'écart entre chaque valeur bi-horaire de la fonction Δp et la valeur correspondante de la variation telle qu'elle est donnée directement par le calcul, avant la décomposition, à partir des données expérimentales. L'écart probable a été calculé à partir de ces écarts individuels.

Les résultats obtenus, exprimés en microbars, sont les suivants :

Année :	$\Delta p = (29,4 \pm 8,8) \sin(2\tau + 83°,5)$;
Hiver :	$\Delta p = (29,3 \pm 7,0) \sin(2\tau + 46°,5)$;
Équinoxes :	$\Delta p = (32,2 \pm 14,3) \sin(2\tau + 92°,3)$;
Été :	$\Delta p = (36,3 \pm 36,7) \sin(2\tau + 106°,6)$.

L'erreur probable est, pour l'année et l'hiver, inférieure au tiers de l'amplitude, limite supérieure généralement admise pour que la valeur de l'amplitude soit acceptable. Pour l'équinoxe, elle est encore inférieure à la moitié de l'amplitude, ce qui permet d'accorder un certain sens à cette donnée. Pour l'été, l'erreur probable est égale à l'amplitude, et nous ne pouvons accepter ce terme que comparativement aux autres valeurs de l'année. L'erreur probable croissant de l'hiver à l'été, nous pensons qu'il est raisonnable de lui donner une origine thermique, qui pourrait provenir du fait que nous n'avons pas tenu compte de la correction barométrique.

Les heures où l'amplitude de l'onde semi-diurne est maximale sont, exprimées en heures lunaires :

Année	$00^h 22$	$12^h 22$
Hiver	01 44	13 44
Équinoxes	23 92	11 92
Été	23 45	11 45

Elles sont assez rapprochées des passages de la Lune aux méridiens inférieur et supérieur et tiennent toutes dans un secteur de 30° ou deux heures lunaires.

Nous avons comparé les amplitudes de variation à Tamanrasset avec celles qui ont été mises en évidence au Parc-Saint-Maur. Comme le travail dans les deux stations n'a pas été fait dans les mêmes années, et qu'au Parc-Saint-Maur l'étude a été effectuée de quatre périodes successives, il nous a paru plus certain de faire les rapports d'amplitudes période par période et d'en prendre la valeur moyenne. Cette valeur est égale à $1,85 \pm 0,44$.

On peut admettre avec Egedal ([4]) que l'amplitude de la variation lunaire barométrique est proportionnelle à $\cos^2 z$, z étant la distance géocentrique zénithale de la Lune. Si l'on assimile l'orbite lunaire à l'écliptique, on peut exprimer cette relation en fonction de la latitude géographique φ sous la forme $f(\varphi) \cos^2 \varphi$, dans laquelle $f_1(\varphi)$ est une fonction lentement variable qui dépend de la longitude céleste de la Lune. Cette fonction est égale à 1,112 au Parc-Saint-Maur et à 1,016 à Tamanrasset. La valeur théorique correspondante du rapport entre les amplitudes de la variation lunaire à Tamanrasset et au Parc-Saint-Maur est égale à 1,700. Elle ne diffère que de moins de 9 % de la valeur expérimentale et l'accord n'est pas mauvais.

(1) J. EGEDAL, *Communication magnétique de l'Institut Météorologique Danois*, n° 22.
(2) ANGOT, *Annales du B. C. M.*, 1, 1887, p. 237.
(3) P. ROUGERIE, *Ann. Géoph.*, 13, 1957, p. 203.
(4) J. EGEDAL, *Terr. Magn.*, 31, 1926, p. 193.

(*Institut de Météorologie et Physique du Globe de l'Algérie, Université, Alger.*)

AÉRONOMIE. — *Variations, au cours du crépuscule, du rapport des intensités des raies* D *du sodium atmosphérique*. Note de M. **Nguyen-Huu-Doan** ([1]), présentée par M. Charles Maurain.

Mesures effectuées par photographie, au moyen d'un spectrographe à réseau (dispersion, 48 Å/mm), de novembre 1959 à août 1960. Compte tenu de la profondeur des raies d'absorption D solaires, le rapport des intensités D_2/D_1 augmente de 1,0 pour la dépression solaire — 7° à 1,4 pour la dépression solaire — 10°.

La mesure du rapport des intensités des raies D au crépuscule est capable de renseigner sur la distribution des atomes de sodium dans la haute atmosphère, lorsqu'on tient compte du processus d'excitation et de l'influence de la basse atmosphère. Les résultats numériques des observations effectuées par différents auteurs sont rassemblés dans le tableau ci-après :

Auteurs.	Appareils.	Dispersion (Å/mm).	$\frac{D_2}{D_1}$.
G. I. Galperin ([2])	Spectrographe à réseau	84	1,3
A. W. Harrison et A. Vallance Jones ([3])	» »	70	1,5
N. H. Doan ([4])	Étalon Pérot et Fabry		1,5
A. Vallance Jones et D. H. Mc Pherson ([5])	Spectrographe à réseau	30	1,5

Vallance Jones et Mc Pherson ([5]) ont confirmé la réalité de la variation saisonnière du rapport des intensités des raies D. D'après les travaux théoriqves de J.W. Chamberlain, D.M. Hunten et J.E. Mack ([6]) et ceux de T.M. Donahue et R.Stull ([7]), le rapport dépend de l'abondance du sodium dans la haute atmosphère et aussi de la dépression du Soleil au-dessous de l'horizon. L'abondance est maximale en hiver et minimale en été ([8]). Mais aucune mesure du rapport D_2/D_1 ne paraît avoir été faite pour différentes dépressions solaires pendant le même crépuscule, dans le but de vérifier les résultats des recherches théoriques ([6]), ([7]).

Disposant depuis le début de novembre 1959 d'un spectrographe à réseau construit sur les indications de M. Dufay ([9]), qui sépare largement les deux raies D (48 Å/mm dans le second ordre), j'ai observé systématiquement les crépuscules du matin et du soir à l'Observatoire de Haute-Provence (latitude Nord 43°56′; altitude, 670 m). Trois poses successives sont faites sur le même film (Eastman Kodak 103 *a*F ou 103 *a*E) en visant à 75° du zénith dans l'azimut du Soleil levant ou couchant. Leur durée est de l'ordre de 5 mn entre les dépressions solaires —7° et —8°, de 10 mn entre —8° et —10° et de 60 mn entre —10° et —18°. La largeur de fente projetée sur la plaque est 25 μ correspondant à 1,2 Å. L'étalonnage photométrique est réalisé, sur un fragment du même film dans un spectrophotomètre

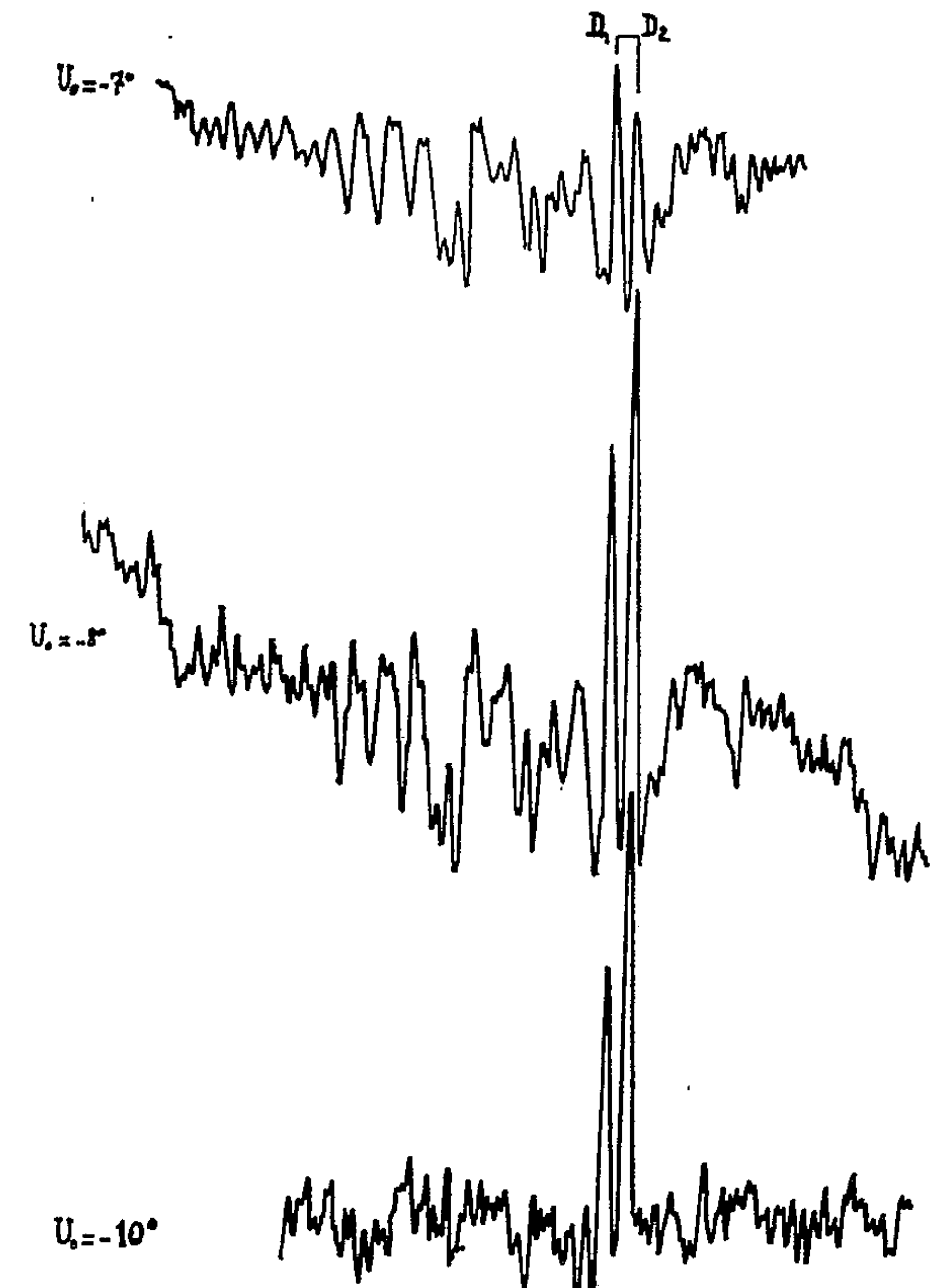


Fig. 1. — Crépuscule du soir, 18 juillet 1960.

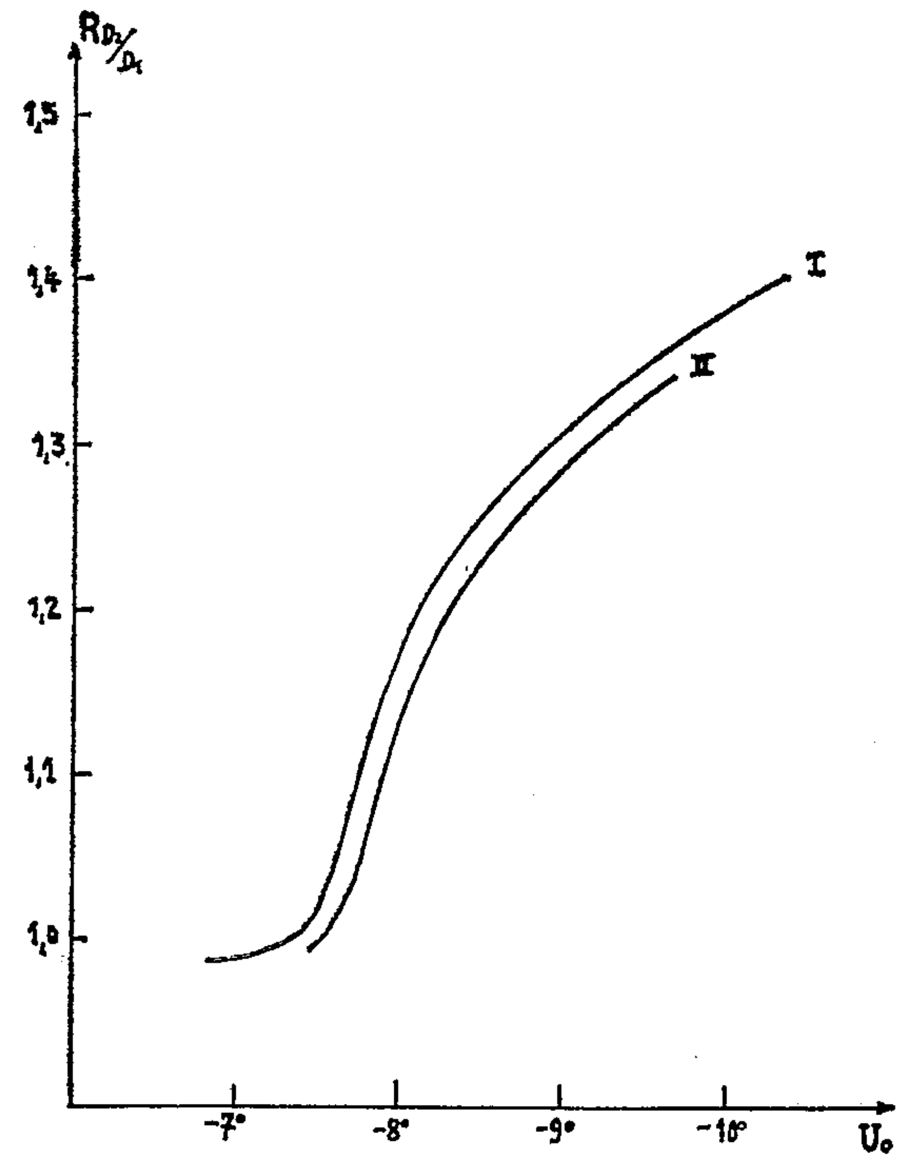


Fig. 2.

auxiliaire à pénombre ([10]) éclairé par une lampe à vapeur de sodium et les enregistrements sont faits au microphotomètre Chalonge de l'Observatoire de Haute-Provence, avec une fente exploratrice large de 15 à 25 μ. La figure reproduit les enregistrements des trois poses faites au cours d'une même soirée.

Pour les plus faibles dépressions solaires, l'intensité des raies D peut être inférieure à celle du spectre continu comme l'a déjà signalé Hunten ([11]). Les intensités ont donc été déterminées par rapport au fond des raies d'absorption du sodium dans le spectre solaire en prenant comme intensités centrales résiduelles les valeurs 0,067 pour D_1 et 0,056 pour D_2 ([7]).

La courbe I de la figure 2 représente la variation du rapport D_2/D_1 en fonction de la dépression solaire minimale U_0, d'après la moyenne de 90 spectrogrammes obtenus de novembre 1959 à août 1960.

Le rapport croît en moyenne de 1,0 à 1,4 quand U_0 diminue de -7° à -10°, avec des variations d'un jour à l'autre surtout pour $U_0 = -10^o$. La courbe II relative aux mesures d'hiver (1er novembre 1959 -7 avril 1960) paraît se placer au-dessous de la courbe moyenne de l'année. Ce fait semble bien confirmer l'abondance plus grande des atomes de sodium pendant l'hiver où elle est de l'ordre de 10^{10} atomes par colonne de 1 cm^2 de section.

(1) Avec la collaboration technique de M. Claude Joly.
(2) *Airglow and the Auroræ*, Pergamon Press, London, 1956, p. 91.
(3) *Airglow and the Auroræ*, Pergamon Press, London, 1956, p. 95.
(4) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 739.
(5) *Journal Atmospheric and Terrestrial Physics*, 12, 1958, p. 166.
(6) *Journal Atmospheric and Terrestrial Physics*, 12, 1958, p. 153.
(7) *Annales de Géophysique*, 15, 1959, p. 481.
(8) J. Dufay, *Gassiot Committee*, 1947, London; D. Barbier, Communication au *Colloque du ciel nocturne*, Paris, juin 1959; J. Dufay, *Trans. Inter. Astron. Union*, 10, 1958, p. 318.
(9) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4191.
(10) *Ann. Astroph.*, 7, 1944, p. 183.
(11) *Journal Atmospheric and Terrestrial Physics*, 11, 1957, p. 67.

(Observatoires de Lyon et de Haute-Provence.)

PÉDOLOGIE. — *Sur la minéralisation de l'azote organique d'un humus brut forestier à la suite d'un labour.* Note (*) de MM. **Paul Lossaint** et **Maurice Rapp**, présentée par M. Raoul Combes.

Le mélange intime d'un humus brut forestier épais et très acide avec la fraction minérale sous-jacente par le labour, provoque une activation de cette matière organique qui se manifeste par une minéralisation plus intense de l'azote organique, avec apparition d'une nitrification notable malgré la forte acidité du milieu.

On sait que la présence d'humus brut à la surface des profils boisés est pour de nombreuses raisons peu favorable à la régénération naturelle des forêts. Aussi a-t-on tenté depuis fort longtemps de rendre cet humus moins nocif en l' « activant » par chaulage, incinération, introduction de plantes améliorantes, etc. Une technique relativement récente consiste à labourer ces sols.

Le but de ce travail était d'étudier l'évolution de l'azote organique d'un humus brut de futaie de Pins silvestres et Chênes pédonculés de la forêt de Haguenau, au Nord de Strasbourg, à la suite d'un labour et du brassage intime des 25 cm supérieurs du sol. Cet humus, du type mor fibreux, d'une épaisseur de 5 à 10 cm, repose sur un sol podzolique sablo-siliceux et présente une teneur en matière organique de 20 à 25 %, un pH de 3,9 et un rapport C/N de 30. Après passage du « rotavator » qui mélange intimement la couche organique avec la matière minérale de l'horizon A_2 sous-jacent, la teneur absolue en humus s'abaisse à 5-10 %.

Cinq parcelles ont été comparées : une parcelle témoin T, une coupe rase de 1 an T_c et trois parcelles P_1, P_2 et P_3, dont le labour date respectivement de 1, 2 et 3 ans.

Nous avons utilisé trois techniques : 1° incubation, en étuve à 28°, des échantillons de terre pendant 12 à 14 semaines et dosage de l'azote ammoniacal et l'azote nitrique tous les 15 jours par la méthode de Devarda; 2° minéralisation sur le terrain. Des boîtes métalliques d'une capacité de 250 ml contenant 100 à 200 g de terre tamisée fraîchement prélevée munies à leur base d'un couvercle perforé permettant l'aération, sont enfouies dans la partie supérieure du sol correspondant (1); 3° incubation en étuve de mélanges artificiels d'humus brut et de sable de Fontainebleau. Tous les résultats sont exprimés par rapport à 100 g d'humus.

Minéralisation par incubation en étuve (tableau I). — Trois séries de mesures effectuées en hiver, au printemps et en automne ont donné les résultats suivants : la formation d'azote minéral est de deux à trois fois plus importante dans les parcelles labourées que dans la parcelle témoin et la coupe. Malgré le pH très acide (3,9 à 4,2) de ces terres, on observe une nitrification importante dès la première année dans les échantillons d'humus labourés, alors que dans les témoins intacts elle reste très faible

ou nulle. On ne constate pas de différences significatives selon l'ancienneté du labour ni selon l'époque du prélèvement.

TABLEAU I.

Azote minéralisé, en milligrammes pour 100 g *de matière organique, en étuve à* 28° *après* 12 *semaines. Prélèvement hiver* 1958-1959.

	T.	T_c.	P_1.	P_2.	P_3.
$N-NH_3$	127	56	29	16	10
$N-NO_3$	72	13	342	353	256
N minéral total	199	69	371	369	260
Taux de minéralisation (*)	6,6	4,0	21,0	21,0	11,0

(*) $\frac{\text{N minéral} \times 100}{\text{N total}}$.

Les taux de minéralisation au bout de 12 semaines sont environ trois fois plus élevés dans les sols labourés que dans les témoins.

Minéralisation in situ (tableau II). — Les échantillons incubés sur le terrain à l'abri du lessivage par les pluies montrent également une minéralisation nettement plus intense de l'azote dans les parcelles labourées, avec prédominance de l'azote nitrique. Les différences d'intensité de la minéralisation sont du même ordre que dans les expériences en étuve.

TABLEAU II.

Azote minéralisé, en milligrammes pour 100 g *de matière organique, sur le terrain, après* 6 *semaines. Mars* 1959.

	T.	T_c.	P_1.	P_2.	P_3.
$N-NH_3$	12	13	13	36	12
$N-NO_3$	10	6	57	45	68
N minéral total	22	19	70	81	80

Minéralisation à l'étuve de mélanges d'humus et de sable. — L'effet essentiel du labour est de mélanger l'humus brut superficiel avec la fraction minérale pauvre en matière organique de l'horizon A_2 sous-jacent. Dans le but de connaître de façon plus précise l'influence de cette dilution de l'humus sur sa minéralisation, nous avons réalisé des mélanges artificiels de l'humus brut témoin avec du sable de Fontainebleau pur. Les échantillons ont été disposés dans des flacons d'Erlenmeyer, à volume constant et à l'humidité équivalente de façon à assurer une aération semblable dans tous les récipients.

TABLEAU III.

Influence de la dilution d'un humus brut sur la minéralisation de son azote. Azote en milligrammes pour 100 g *de matière organique après* 14 *semaines.*

	Concentration de l'humus (%).				
	100.	80.	60.	40.	10.
$N-NH_3$	117	191	102	320	126
$N-NO_3$	65	30	437	402	1 311
N minéral total	182	221	539	722	1 438

Dans ces conditions, on observe une minéralisation croissante de la matière organique en fonction du degré de dilution (tableau III). Il est intéressant de constater que, dans cette expérience, la nitrification n'apparaît qu'après 6 à 8 semaines de séjour des échantillons à l'étuve, et qu'elle est d'autant plus importante que l'humus est en proportion plus faible.

Des mesures du métabolisme carboné par dosage du CO_2 dégagé dans des expériences analogues permettent également de mettre en évidence une forte augmentation de l'activité globale des microorganismes dans les humus dilués par rapport à l'humus pur.

Quant aux causes de l'augmentation de l'activité minéralisatrice et surtout de l'apparition de la nitrification, on ne peut les attribuer à une hausse du pH, celui-ci se maintenant toujours à des valeurs très basses, inférieures à 4,2, au cours de l'expérience.

Nous ne pensons pas que l'aération plus grande à la suite des dilutions en soit responsable. En effet, trois ans après le labour cette action de l'aération ne devrait plus se faire sentir.

Nous pensons plutôt à l'intervention de phénomènes d'inhibition des microorganismes minéralisateurs qui existeraient dans l'humus brut concentré, et qui seraient levés par la dilution. La vérification de cette hypothèse est en cours.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) Méthode de G. Lemée (non publiée).

(2) PH. DUCHAUFOUR, *Ann. Éc. Nat. Eaux et Forêts*, 13, 1953, p. 403; *Rev. forest. franç.*, 3, 1953; *Ann. Agron.*, 2, 1956; *Ann. Éc. Nat. Eaux et Forêts*, 15, 1957.

(3) G. W. HARMSEN et D. A. VAN SCHREWEN, *Adv. in Agronomy*, 7, 1955, p. 299-398.

(4) H. ZÖTTL, *Forstwiss. Cbl.*, 79, 1960, p. 72-90.

(*Institut de Botanique, Laboratoire de Phytosociologie et Pédologie, Strasbourg.*)

TAXINOMIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques aspects de la variabilité, de ses causes et de son extension chez les Charophycées, en relation avec la subdivision systématique et la notion d'espèce.* Note de Mlle **Micheline Guerlesquin** et M. **Robert Corillion**, transmise par M. Henri Gaussen.

L'observation (milieux naturels) et la culture attestent l'amplitude du polymorphisme, surtout chez les *Diplostichæ* du genre *Chara*. La dégradation corticale et la distribution des oogones et anthéridies (influençable par voie biochimique) sont tributaires de l'écologie. L'étude des corrélations *morphologie-milieu* apparaît nécessaire pour une meilleure conception de la subdivision systématique.

Parmi les Végétaux inférieurs, les Charophycées forment l'un des groupes les plus sujets à un polymorphisme étendu, difficile à circonscrire et responsable d'interprétations divergentes suivant les auteurs.

Nos recherches, particulièrement en Europe occidentale et en Afrique du Nord, nous ont permis d'étudier quelques-uns des caractères les plus soumis à la variabilité, dans les principales subdivisions, surtout chez *Chara*.

Appareil végétatif. — On sait l'importance attribuée à la cortication par les charologues. Plusieurs grandes divisions du genre *Chara* sont fondées sur sa présence ou son absence (*Corticatæ*, *Ecorticatæ*) et sur des caractères, *ordinairement regardés comme stables*, de la disposition des polysiphons. Les *Diplostephanæ* ont été scindés en trois sous-Sections (*Haplostichæ*, *Diplostichæ*, *Triplostichæ*), suivant l'arrangement simple, double ou triple de ces derniers par rapport à chaque rayon.

Or certains types, examinés en culture ou en milieu naturel, offrent sur les axes et les rayons des modifications de la cortication en relation avec l'écologie (*Chara vulgaris* L., *Ch. hispida* L., *Ch. tomentosa* L., *Ch. contraria* Kütz., *Ch. aspera* Wild., *Ch. connivens* A. Br.). Parfois, les variations revêtent une amplitude telle que certaines formes stationnelles extrêmes (*Ch. denudata* A. Br., *Ch. disjuncta* Trab.) présentent des dispositifs propres aux *Ecorticatæ* ou aux *Haplostichæ* ! Chez d'autres espèces d'Asie, d'Europe et d'Afrique, le caractère gymnophylle des rayons a été parfois élevé au rang de critère spécifique, alors qu'il ne traduit qu'une profonde modification du milieu (déficit en éléments chimiques, variations brusques de l'écologie, basses températures), comme l'un de nous [1] l'a précédemment établi.

C'est ainsi que *Chara Grovesii* Pal. et *Ch. gymnophylla* A. Br. ont été respectivement séparés de *Ch. contraria* et *Ch. vulgaris* auxquels ils se rattachent pourtant très étroitement par l'ensemble de leurs autres caractères.

Notons aussi, pour les deux dernières espèces citées, que l'irrégularité

ou l'absence de netteté de l'aspect tylacanthé ou aulacanthé de la cortication peut faire douter de leur séparation et rendre, en tous cas, difficile leur identification.

Enfin, les variations fréquemment observables sur les entre-nœuds successifs d'une même plante sont parfois le reflet de l'évolution écologique saisonnière, particulièrement dans les milieux aquatiques à caractère temporaire. Nous observons les mêmes faits après translation d'une espèce dans un autre milieu ou par modification artificielle de ce dernier (*Ch. fragilis*, *Ch. aspera*, *Ch. vulgaris*).

L'action du milieu est surtout sensible sur les régions de plus grande activité constituées par les massifs de cellules nodales (axes et rayons) qui — *mutatis mutandis* — représentent des zones analogues aux systèmes méristématique des végétaux supérieurs susceptibles, elles aussi, de différenciation morphologique et physiologique (cas de l'accumulation de réserves nodales).

Lorsque le milieu infléchit l'ordonnance générale de la cortication vers une simplification structurale, son action s'exerce, en particulier, sur l'activité du système nodal de l'axe en cours de croissance (inhibition partielle ou totale de la formation des polysiphons primaires) et sur les dépendances nodales des polysiphons primaires (polysiphons secondaires et système aciculaire) qui sont les premières affectées dans la régression corticale (*Ch. contraria*).

Appareil reproducteur. — On se limitera à quelques caractères tirés de la distribution des organes reproducteurs. Ainsi, les oogones et les anthéridies des espèces monoïques (genres *Chara*, *Nitella*) peuvent se disjoindre suivant diverses modalités (sur le même rayon, le même verticille, ou des verticilles différents). De tels faits surviennent dans la nature (*Ch. Rabenhorstii* A. Br., *Ch. œdophylla* Feldm.), mais leur induction est possible au laboratoire, soit par modification du milieu (*Ch. vulgaris*, *Ch. fragilis* Desv.), soit par l'intervention de substances biochimiques. Agissant sur *Charopsis Braunii* Kütz., l'un de nous [2] a provoqué les disjonctions anthéridiennes et oogoniales par l'action d'un principe apparenté à la méthyltestostérone [17 (α)-méthyl-Δ-5-androstène-3 (β)-17 (β)-diol], avec inflexion vers la dioécie.

La fréquence du phénomène dans les milieux naturels (chez *Nitella flexilis* Ag., *N. gracilis* Ag., *Ch. vulgaris* L.) et l'irrégularité avec laquelle il se manifeste sur les sujets examinés (répartition variable des oogones et anthéridies sur les rayons) suggèrent que le mode de groupement des organes reproducteurs ne peut être admis parmi les critères distinctifs indiscutables chez les espèces en cause, particulièrement *Ch. vulgaris*.

A l'inverse des faits précités, qui témoignent d'une diminution de la fertilité, la production d'oogones et d'anthéridies surnuméraires crée des dispositifs (surtout gémination d'organes) dont la fréquence dans quelques

espèces et dans certaines régions ne saurait faire illusion, ni exprimer un critère spécifique sûr.

Toutes les Charophycées ne sont pas sujettes, au même degré, au polymorphisme précédemment évoqué. Dans le genre *Chara*, par exemple, ce sont surtout les *Diplostephanæ* du groupe *Diplostichæ* qui manifestent le maximum de variabilité de l'appareil végétatif. Il est important de constater qu'il intéresse surtout des espèces à pouvoir colonisateur élevé, à la fois cosmopolites et hautement sociales.

Dans l'ensemble, toutes les variations observées ou provoquées montrent le degré inhabituel auquel atteint le polymorphisme des Charophycées actuelles et combien l'étude des corrélations entre la morphologie et le milieu peut faciliter une meilleure synthèse de l'espèce à partir de formes apparemment éloignées et arbitrairement séparées.

Peut-être est-il possible d'éclairer certains des faits évoqués sous l'aspect évolutif de la « nitellisation » des axes et des rayons, déjà constatée dans la longue histoire du phylum des Charophytes. De même, dans la mesure où la variabilité traduit ici le pouvoir adaptatif au milieu, et dans la mesure aussi où elle a pu demeurer égale à elle-même au cours des périodes géologiques, on peut la concevoir comme l'un des facteurs de la longue survivance d'un phylum remarquable par son ancienneté.

(1) R. CORILLION, *Les Charophycées de France et d'Europe occidentale*, *Thèse*, Toulouse, Rennes, 1957.

(2) M. GUERLESQUIN, *Bull. Soc. Ét. Sc. d'Angers*, nouv. série, 2, 1959, p. 193.

(*Laboratoire de Biologie végétale
de la Faculté libre des Sciences d'Angers.*)

ALGOLOGIE. — *Note sur le processus de l'auxosporulation chez une Diatomée marine*, Grammatophora marina (*Lyngb.*) *Kütz.* Note (*) de Mme **Marie-France Magne-Simon**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Contrairement à ce qui avait été observé jusqu'à maintenant, l'auxospore du *Grammatophora marina* se forme à partir de deux cellules de tailles différentes, et non d'une seule. Au cours de l'auxosporulation, une méiose aboutit à la formation d'un gamète dans chacune des deux cellules. Ces gamètes s'unissent pour former une auxospore dont le noyau se divise une fois encore, donnant un noyau normal, qui subsistera, et un noyau anormal qui sera éliminé, suivant les cas, par deux processus différents dont l'un semble n'avoir jamais été observé.

Chez le *Grammatophora marina*, l'auxosporulation fut observée pour la première fois par Karsten (1925) [1], puis par Lebour (1930) [2]. D'après ces travaux, l'auxosporulation se produirait, dans cette espèce, par voie asexuée, à partir d'une seule cellule mère, et donnerait naissance à une seule auxospore bien qu'il y ait division du noyau de la cellule mère.

Cependant, vers la même époque, Milton (inédit, cité par Lebour) remarquait qu'on trouvait souvent au voisinage des cellules mères d'auxospores d'autres cellules plus petites, et qu'il se pourrait qu'il y eût à l'origine de l'auxospore non pas une seule cellule asexuée, mais deux cellules sexuées, comme chez beaucoup d'autres espèces de Pennales.

Cette hypothèse s'est révélée exacte. Dans une population de *Grammatophora marina* que j'ai récoltée au printemps 1960 à Roscoff (Finistère), j'ai pu observer à peu près tous les stades successifs de l'auxosporulation à partir de deux cellules inégales pour aboutir à une seule auxospore uninucléée.

Le détail de ces observations fera l'objet d'une publication ultérieure. Dans cette Note, je me bornerai à signaler les plus importants de ces stades.

1. Le premier est la fixation, sur une cellule, d'une cellule plus petite qui s'accolle à elle par un de ses angles au moyen d'un coussinet mucilagineux. Les noyaux des deux cellules entrent en prophase aussitôt.

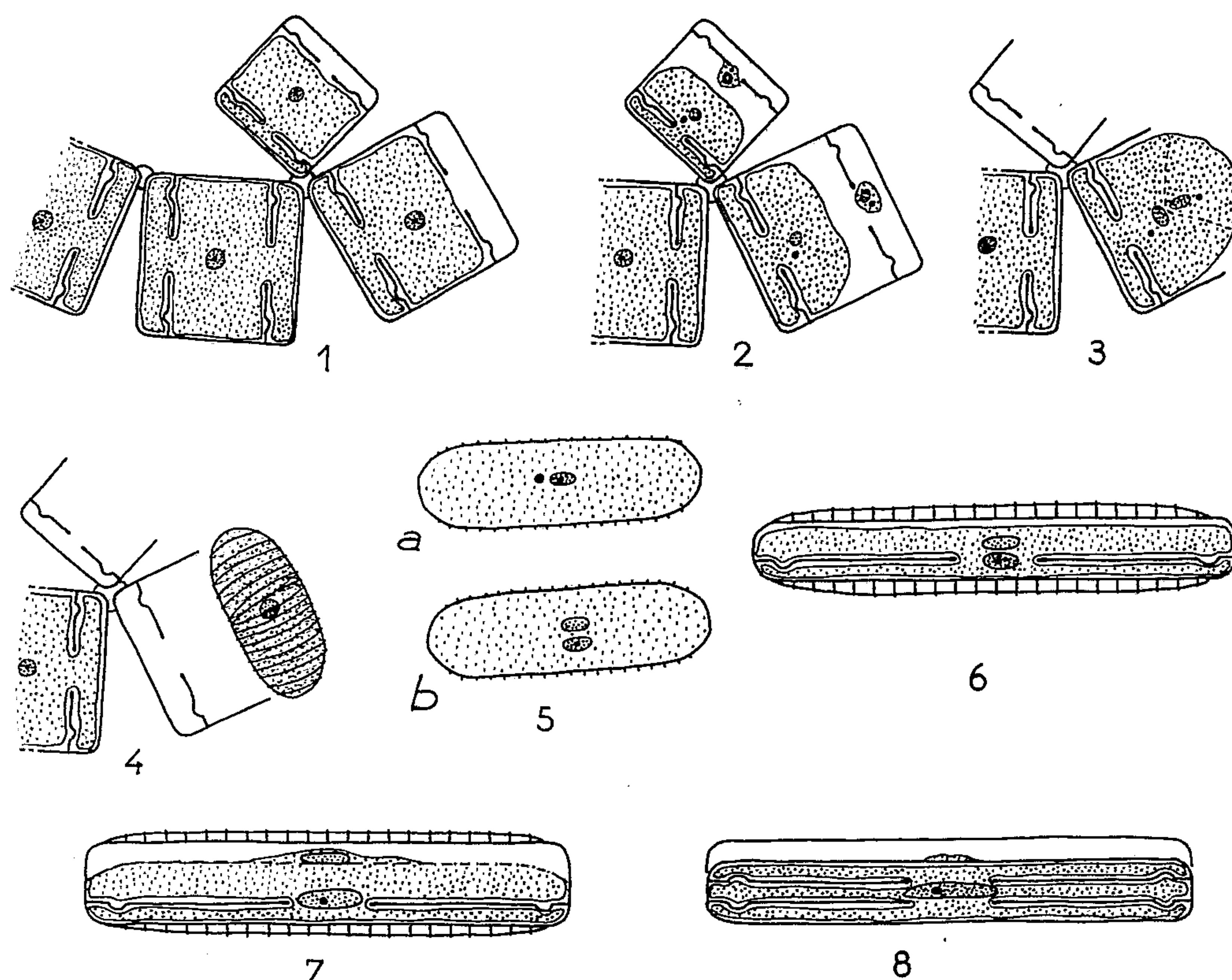
2. Il se produit une méiose dans chaque cellule. La division hétérotypique donne deux noyaux équivalents qui se divisent de nouveau, donnant chacun un noyau viable et un amas de chromatine en dégénérescence. Finalement, il ne restera qu'un noyau dans chaque cellule, l'autre étant éliminé au moment où les frustules s'ouvriront pour permettre la réunion des gamètes ainsi formés.

3. Cette formation de gamètes sera immédiatement suivie de leur copulation, puis de la fusion nucléaire.

4. A ce stade, la spore s'échappe de la cellule mère pour s'envelopper d'une coque mucilagineuse côtelée qui subsistera jusqu'à la maturité complète de l'auxospore.

5. Dans cet amas de cytoplasme et de plastes entourés de mucilage, le noyau se divise de nouveau par mitose simple et donne, suivant les cas, soit un noyau normal et un amas de chromatine, soit un noyau normal et un noyau bien formé mais dépourvu de nucléole.

Dans le premier cas, l'amas de chromatine disparaîtra pendant que se formeront successivement les deux valves de la nouvelle cellule. Ainsi sera terminée l'évolution de l'auxospore.



1, fixation de la petite cellule près de la grande; 2, fin de la méiose; 3, copulation; 4, spore dans sa coque mucilagineuse; 5, résultat de la mitose dans la spore : *a.* un noyau normal et un amas de chromatine; *b.* un noyau normal et un noyau dépourvu de nucléole; 6, formation des deux premières valves; 7, formation de la cloison cytoplasmique isolant le noyau anormal; 8, formation de la troisième valve et dégénérescence du noyau anormal.

6. Dans le second cas, les deux noyaux subsistent l'un près de l'autre pendant que se forment la première valve (sans septum) et la seconde valve (avec septum) de l'auxospore.

7. Puis une cloison cytoplasmique se forme d'un bout à l'autre de la cellule, isolant le noyau dépourvu de nucléole ainsi que quelques plastes et un peu de cytoplasme.

8. Bientôt, cette cloison cytoplasmique se charge de silice, donnant naissance à une troisième valve, munie d'un septum, qui isole hors de l'auxospore le noyau anormal. Celui-ci se résorbe ensuite rapidement

tandis que la première valve formée, devenue inutile, se détache progressivement de la cellule. L'auxosporulation est alors terminée.

Jusqu'à présent, on avait tendance à considérer que les Tabellariacées, auxquelles appartient le genre *Grammatophora*, présentaient le mode d'auxosporulation le plus simple parmi les Pennales, par l'absence de formation de gamètes et de copulation.

La découverte d'une méiose et d'une copulation au cours de la formation des auxospores dans une espèce de ce groupe rend nécessaire la révision du processus de l'auxosporulation dans les autres espèces. Il est possible que la méiose soit restée inaperçue des auteurs qui se sont intéressés à cette question, comme elle l'était restée dans le cas du *Grammatophora*.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) G. Karsten, *Intern. Rev. ges. Hydrobiologie*, 13, 1925, p. 326-333.

(2) M. V. Lebour, *The planktonic Diatoms of northern seas*, London, 1930.

(*Station Biologique de Roscoff, Finistère et Laboratoire de Biologie végétale marine, Faculté des Sciences, Paris.*)

MYCOLOGIE. — *Un second facteur cytoplasmique infectant chez le* Pestalozzia annulata. Note (*) de MM. **Jean Chevaugeon** et **Séverin Digbeu**, présentée par M. Roger Heim.

Chez le *Pestalozzia annulata*, la sénescence peut coexister avec la modification reconnue antérieurement. Ces transformations, toutes deux transmises par le cytoplasme, sont séparées et perdues dans des conditions précises.

Les caractères morphologiques des thalles issus de conidies ne peuvent être maintenus indéfiniment stables par simple transfert de mycélium sur le milieu de culture habituel (malt à 2 %). On sait déjà que des secteurs envahissants faits d'hyphes couchées et pigmentées de roux apparaissent régulièrement [1]. Mais cette modification, qui peut être considérée comme une forme différenciée succédant à la forme normale de jeunesse, n'est pas seule en cause : les filaments sont également susceptibles d'entrer en sénescence, comme ceux du *Podospora anserina* [1], et cette nouvelle transformation fait à la longue échouer les repiquages de mycélium.

La perte du clone est prévisible, à plus ou moins longue échéance selon le génotype, dès que la vitesse de croissance radiale diminue et des courbes de longévité comparables à celles dressées pour le *P. anserina* [3] peuvent être établies. Le ralentissement puis l'arrêt de l'extension font bientôt apparaître dans le contour circulaire du thalle des échancrures qui s'élargissent tangentiellement et se rejoignent. Plus tard, des poussées mycéliennes désordonnées s'échappent des cultures sénescentes; lorsqu'elles s'arrêtent à leur tour, d'autres leur succèdent, jusqu'à l'arrêt définitif; il n'intervient généralement qu'après plusieurs transferts.

La sénescence des hyphes est rendue visible par la mort du protoplasme ou par son éjection après éclatement des parois; les membranes présentent cependant les réactions de la chitine et de la cellulose. Les premiers articles morts sont fréquemment situés à l'apex; les rameaux contigus sont progressivement atteints, puis les filaments voisins et dans ce dernier cas la mort survient habituellement à la suite d'anastomoses latérales. Mais des tronçons vivants subsistent au sein des plages mortes; certains sont à l'origine des poussées mycéliennes successives.

Les deux *transformations* du mycélium *normal* en mycélium *modifié* ou *sénescent* présentent en commun plusieurs caractères essentiels.

L'apparition des deux phénomènes est aléatoire. Leurs fréquences peuvent être appréciées par le nombre des repiquages possibles avant qu'on les observe. Dans le cas de la souche sauvage il suffit de 12 transferts à 48 h d'intervalle pour que toutes les cultures ultérieures soient modifiées, tandis que les premiers signes de sénescence ne sont visibles en moyenne qu'après 26 transplantations.

La modification et la sénescence sont contagieuses. Les anomalies de croissance sont transmissibles par anastomose à l'aide des mêmes techniques et avec la même efficacité que la modification [1]. La vitesse de cette transmission atteint 2,5 mm/h dans les deux cas.

Les deux « informations » sont transportées par le cytoplasme. La continuité des deux thalles donneur et receveur est une condition indispensable au succès des infections expérimentales mais entre clones « marqués » [1] l'information est reçue sans le secours d'échanges de noyaux.

La fréquence de la modification étant nettement plus élevée les troubles de croissance lui font habituellement suite. Les deux transformations ne s'excluent pas : un thalle peut être à la fois modifié et sénescent. Mais elles ne sont pas interdépendantes : un thalle normal peut être arrêté dans son extension, spontanément ou par infection expérimentale. L'association des deux transformations est cependant régulièrement rompue par l'intervention de plusieurs mécanismes et certains d'entre eux assurent le retour du clone à sa forme normale originelle.

La modification est perdue par les petits semis. Les semis comportant de nombreux filaments permettent de maintenir associés les deux états modifié et sénescent au cours des transferts de milieu nutritif épuisé à milieu neuf. Mais au-dessous d'une dimension critique du semis modifié, les cultures obtenues présentent toutes la forme jeune normale et ne gardent aucun « souvenir » de la différenciation perdue : elles sont capables de l'acquérir *de novo* avec la probabilité caractéristique du clone. Par contre, si l'on découpe un filament sénescent en tronçons courts leur transplantation échoue ou bien conduit soit à des thalles sénescents, avec tous les intermédiaires entre la croissance à peine ralentie et la croissance presque suspendue, soit à des thalles normaux.

La sénescence est seule présente dans les articles très jeunes ou très âgés. Lorsqu'on prélève quotidiennement des semis échelonnés sur tout le rayon de thalles modifiés, la morphologie des cultures obtenues montre que cette transformation n'affecte jamais la périphérie en croissance et que son caractère contagieux disparaît des régions édifiées depuis plus de dix jours : l'ensemble des semis capables de transmettre la modification forme donc une zone annulaire comprise entre une frange non modifiée et un disque central dédifférencié dont le diamètre va croissant. La même expérience répétée sur des thalles sénescents révèle la présence de cette autre transformation jusqu'au sommet des filaments et sa persistance dans les articles âgés.

La modification est seule sensible à la malnutrition. Alors que le mycélium modifié fait constamment et totalement retour à l'état normal après un passage de quelques jours sur un milieu nutritif pauvre (malt à 1 ‰), les thalles sénescents placés dans les mêmes conditions croissent bien à une vitesse proche de celle des témoins normaux mais ils révèlent à nouveau leur caractère propre dès retour sur un milieu riche.

Les conidies ne transmettent que la sénescence. De plusieurs milliers de conidies mises à germer isolément ou en groupe aucune n'a jamais donné naissance à un thalle d'emblée modifié bien que les plages mycéliennes sur lesquelles s'étaient formées les fructifications fussent elles-mêmes différenciées. La même expérience conduite avec des semis monospores prélevés sur des thalles sénescents ne fournit que 20 à 33 % de cultures jeunes normales; le reste des spores ou bien ne germe pas ou bien manifeste un début de germination tôt stoppé ou encore donne naissance à des cultures dont la croissance est plus ou moins ralentie. Lorsqu'un clone porte les deux transformations réunies, la reproduction asexuée conduit toujours à la perte totale de la modification par toutes les cultures-filles, tandis que la sénescence est inégalement répartie : toutes ne sont pas complètement rajeunies.

L'ensemble des observations rapportées ici montre qu'il y a des degrés dans la sénescence tandis que deux états seulement, normal ou modifié, sont alternativement réalisés. Les faits laissent le choix entre une ségrégation et une réversion pour expliquer le retour de l'état sénescent à l'état normal mais la première de ces deux possibilités est clairement éliminée lors du retour de l'état modifié à l'état normal.

Chez le *P. annulata*, comme chez d'autres champignons ([2]), ([4]), l'une ou l'autre des transformations apparaît, disparaît sans laisser de traces et réapparaît avec toujours la même fréquence. Que leur caractère contagieux soit lié à leur transmission par le cytoplasme n'implique pas nécessairement le gain ou la perte de particules cytoplasmiques auto-reproductibles. Il est, d'autre part, évident qu'aucun élément du matériel génétique n'est définitivement perdu par le clone. Mais il n'est pas exclu que certaines parties de ce matériel puissent être activées ou inhibées lors des transformations.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) J. Chevaugeon et C. Lefort, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2247.
(2) G. Lindberg, *Phytopathology*, 49, 1959, p. 29.
(3) D. Marcou, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 895.
(4) G. Rizet, D. Marcou et J. Schecroun, *Bull. Soc. Fr. Phys. vég.*, 4, 1958, p. 136.

(*Faculté des Sciences de Paris-Orsay, Service de Botanique, Laboratoire de Génétique Physiologique du C. N. R. S.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles recherches sur l'infrastructure du chromatoplasma des Cyanophycées.* Note de Mlle **Marcelle Lefort**, présentée par M. Roger Heim.

La fixation au permanganate de potassium révèle, dans le chromatoplasma des Cyanophycées, une structure périodique triple dont l'image électronique est formée de deux lignes marginales fines de 20 à 25 Å et d'une ligne centrale d'une épaisseur sensiblement double, l'ensemble mesure de 160 à 180 Å, ce qui correspond à la dimension du couple de lamelles observé après fixation osmique. On peut admettre que cette structure triple représente deux « *unit membranes* » selon la définition de Robertson. Ces résultats permettraient de mieux comprendre les rapports spatiaux et énergétiques entre les phycobilines et la chlorophylle A.

L'appareil plastidial des Cyanophycées, ou chromatoplasma, révèle en microscopie électronique, une structure lamellaire complexe à laquelle sont liés les pigments photosynthétiques caractéristiques de ces Algues [Drews et Niklowitz (1) et Lefort (2)].

Dans les diverses espèces que nous avons étudiées, Lefort (2), on peut distinguer après fixation osmique, dans la zone pariétale des cellules, des couches de lamelles denses aux électrons (*L. Chr.*, *fig.* 1 et 2). Chaque couche a été décrite comme un couple de membranes de 30 à 40 Å séparées par 100 Å environ; l'épaisseur du couple varie de 160 à 180 Å. En coupe longitudinale, au niveau des cloisons intermédiaires (*Cl. i.*, *fig.* 1) ces feuillets parallèles, indépendants les uns des autres, semblent se replier sur eux-mêmes (profil en « doigt de gant »). En coupe transversale (*fig.* 2), les couches lamellées du chromatoplasma paraissent cerner le centroplasma (*C*, *fig.* 2) dont la structure densément granuleuse est due à la présence de nombreux ribosomes (*r*, *fig.* 1 et 2).

Les mêmes genres de Cyanophycées (*Phormidium*, *Oscillatoria*, *Anabæna*) fixés au permanganate de potassium, et inclus dans l'araldite, Glauert (3), nous ont fourni des images assez différentes (comparer les figures 2 et 3). La figure 3 correspond à une coupe transversale dans un filament de *Phormidium inundatum*. La fixation au permanganate n'a pratiquement laissé intactes que les structures lamellaires, mettant particulièrement bien en évidence le chromatoplasma (*L. Chr.*, *fig.* 3).

Certaines inclusions comme les globules lipidiques (*Gl. l*, *fig.* 3) ont été dissoutes, tandis que d'autres ont un contraste fortement diminué (comparez *Z*, *fig.* 1 et 3). Après ce type de fixation, les ribosomes du centroplasma ne sont plus visibles.

A un plus fort grossissement (*fig.* 4 et 5), les lamelles du chromatoplasma, régulièrement espacées de 300 à 400 Å, apparaissent formées de trois lignes denses étroitement associées. Les lignes marginales (*L. m*, *fig.* 4 et 5) n'excèdent pas 20 à 25 Å et sont séparés de la ligne centrale (*L. c.*) dont le diamètre est double, par une zone claire de 40 Å, l'ensemble mesure de 160 à 180 Å, ce qui correspond à l'épaisseur du couple lamellé observé après

fixation osmique (comparer les figures 5 et 6). Ces différentes images fournies par les deux types de fixation sont-elles conciliables ?

On sait que, pour d'autres structures lamellaires comme la myéline [Robertson, 1958 ([4])] et les rhabdomes des Arthropodes [Moody et Robertson, 1960 ([5])] de semblables différences ont déjà été remarquées.

Au début du phénomène de myélinisation, Robertson avait pu observer, après fixation au permanganate, la même structure triple que nous venons de décrire dans le chromatoplasma des Cyanophycées. Son étude lui avait permis de définir la plus petite unité membranaire ou « *unit membrane* », composée de deux lignes denses de 20 Å, distantes de 35 Å. Ce couple de 75 Å constituerait la structure caractéristique de base de toutes les membranes cellulaires (*fig.* 7 *a*). Quand deux « *unit membranes* » viennent en apposition comme lors de l'enroulement de la cellule de Schwann, leurs surfaces en contact forment un feuillet central épais *L. c.*, tandis que les bords externes constituent les lignes marginales fines *L. m.* (*fig.* 5 et 7 *b*). Ces membranes composées à structure triple que révèle clairement et très régulièrement la fixation permanganatée sont parfois, mais plus rarement visibles après fixation osmique, sans doute parce que la ligne centrale *L. c.* est mal préservée ou qu'un gonflement intervenant à son niveau en écarte les deux lames (comparer les figures 7 *b* et 7 *c*). Cette disposition périodique triple a également été retrouvée dans les rhabdomes des Arthropodes fixés au permanganate [Moody et Robertson, 1960 ([5])], tandis que dans ces mêmes organes, la fixation osmique n'avait antérieurement révélé qu'un couple de membranes [Fernandez Moran, 1958 ([6])]. Dans ces trois cas étudiés, myéline, rhabdome d'insectes, chromatoplasma, et quel que soit le fixateur employé, la période de répétition de la structure lamellaire garde une valeur de 160 à 180 Å (comparer les figures 7 *b* et 7 *c*).

En effet, les « *unit membranes* » de 75 Å ne sont jamais décollées : leurs éléments sont donc fortement liés et formés de molécules hydrophobes, tandis que, lorsqu'un gonflement intervient, il a lieu *entre* les deux « *unit membranes* », donc au niveau de molécules hydrophyles. Si l'on adopte le schéma proposé par Finean ([7]) et par Robertson ([5]) chaque « *unit membrane* » (*fig.* 7 *a*) serait formée d'une couche bimoléculaire de lipides orientés, recouverts extérieurement par une couche de molécules non lipidiques, sans doute des protéines.

Il nous semble possible, partant de ce schéma, de proposer à titre d'hypothèse de travail, le schéma de la figure 7 *b* pour la structure moléculaire des lamelles du chromatoplasma des Cyanophycées. Dans le cadre de celui-ci on peut alors supposer que les molécules de chlorophylle A sont situées dans la couche lipidique des lamelles tandis que le complexe chromoprotéidique à phycobiline constituerait les feuillets hydrophiles.

Cette répartition des molécules de pigments permettrait peut-être d'expliquer le taux élevé du transfert d'énergie entre les phycobilines et la

chlorophylle *A*. Ces conclusions d'ordre structural seraient en accord avec les expériences sur la fluorescence et l'action du spectre de la photosynthèse qui semblent démontrer, chez les Cyanophycées, une association spatiale étroite entre les phycobilines et la chlorophylle *A* [Giraud ([8])].

Fig. 1 (G × 101 500). — Fixation tétroxyde d'osmium. Coupe longitudinale dans un filament d'*Oscillatoria brevis* au niveau d'une cloison transversale ou septeum (*Cl. i.*). On distingue la membrane *Me*, les feuillets doubles du chromatoplasma *L. Chr.* dont on peut observer les extrémités refermées en « doigt de gant » au niveau des flèches. Le centroplasma *C* est caractérisé par l'abondance de ribosomes *r* et la présence d'inclusions *Gl. I* et *Z* de densités électroniques différentes. La cloison intermédiaire bien visible est formée par l'invagination de la membrane cellulaire, la couche interne de la membrane *p. e.* formant les deux pellicules marginales tandis que la couche moyenne de la membrane cellulaire participe à la formation de la couche centrale *m. c.*

Fig. 2 (G × 38 700). — Fixation tétroxyde d'osmium, métacrylate. Coupe transversale dans un article d'*Anabæna torulosa*. Les lamelles doubles du chromatoplasma cernent le centroplasma *C* de structure densément granuleuse.

Fig. 3 (G × 38 700). — Fixation permanganate de potassium et inclusion dans l'araldite. Coupe transversale dans un filament de *Phormidium inundatum*. Les lamelles du chromatoplasma sont bien mises en évidence tandis que la structure du centroplasma a presque complètement disparu. *Gl.* 1, globules lipidiques dissous; *Z*, inclusions non déterminées. (Comparer cette image à la figure 1.)

Fig. 4 (G × 94 500). — Permanganate, araldite. *Phormidium inundatum*, coupe transversale. Tandis que la structure de la membrane cellulaire est moins bien conservée (comparer avec la figure 1), les lamelles du chromatoplasma très contrastée, apparaissent régulièrement espacées les unes des autres et formées de trois lignes denses.

Fig. 5 (G × 132 500). — Détail des lamelles, après fixation au permanganate des lamelles du chromatoplasma de *Phormidium inundatum*. On distingue la structure triple caractéristique composée de deux lignes fines marginales de 20 à 25 Å et une ligne centrale dense de 45 à 50 Å d'épaisseur (comparer avec la figure 7 *b*).

Fig. 6 (G × 132 500). — Détail des lamelles après fixation osmique et inclusion dans le métacrylate. On distingue seulement un couple de lamelles osmiophiles de chacune 30 à 40 Å séparées par 100 Å (voir *fig.* 7 *c*).

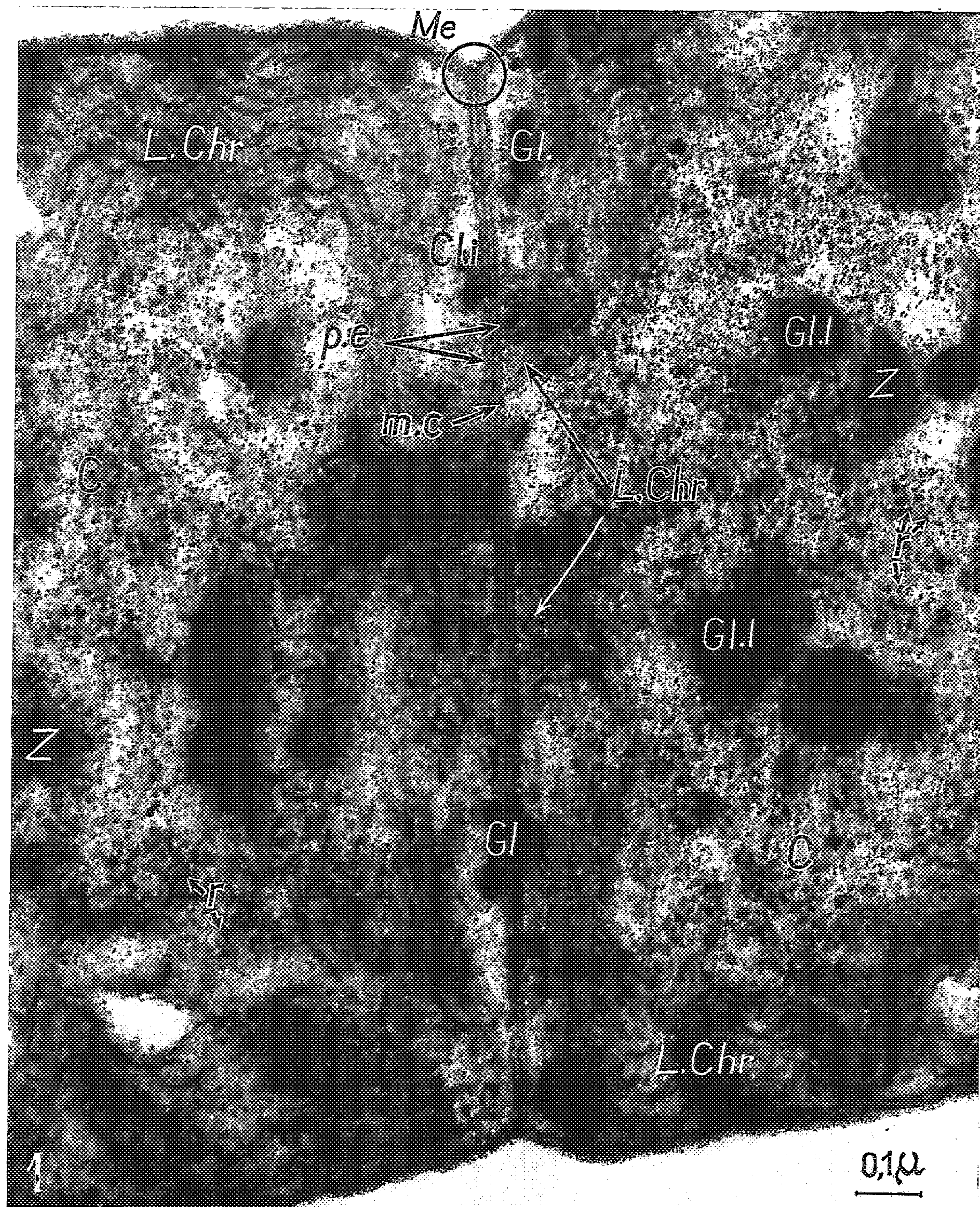
Fig. 7 *a*. — « *Unit membrane* » de Robertson, *à gauche*, schéma de l'image électronique fournie par le couple de lamelles; *à droite*, interprétation au niveau moléculaire de la structure de ces lamelles (*P*, couche de protéines; *L*, lipides dont la forme en diapason simule les doubles liaisons).

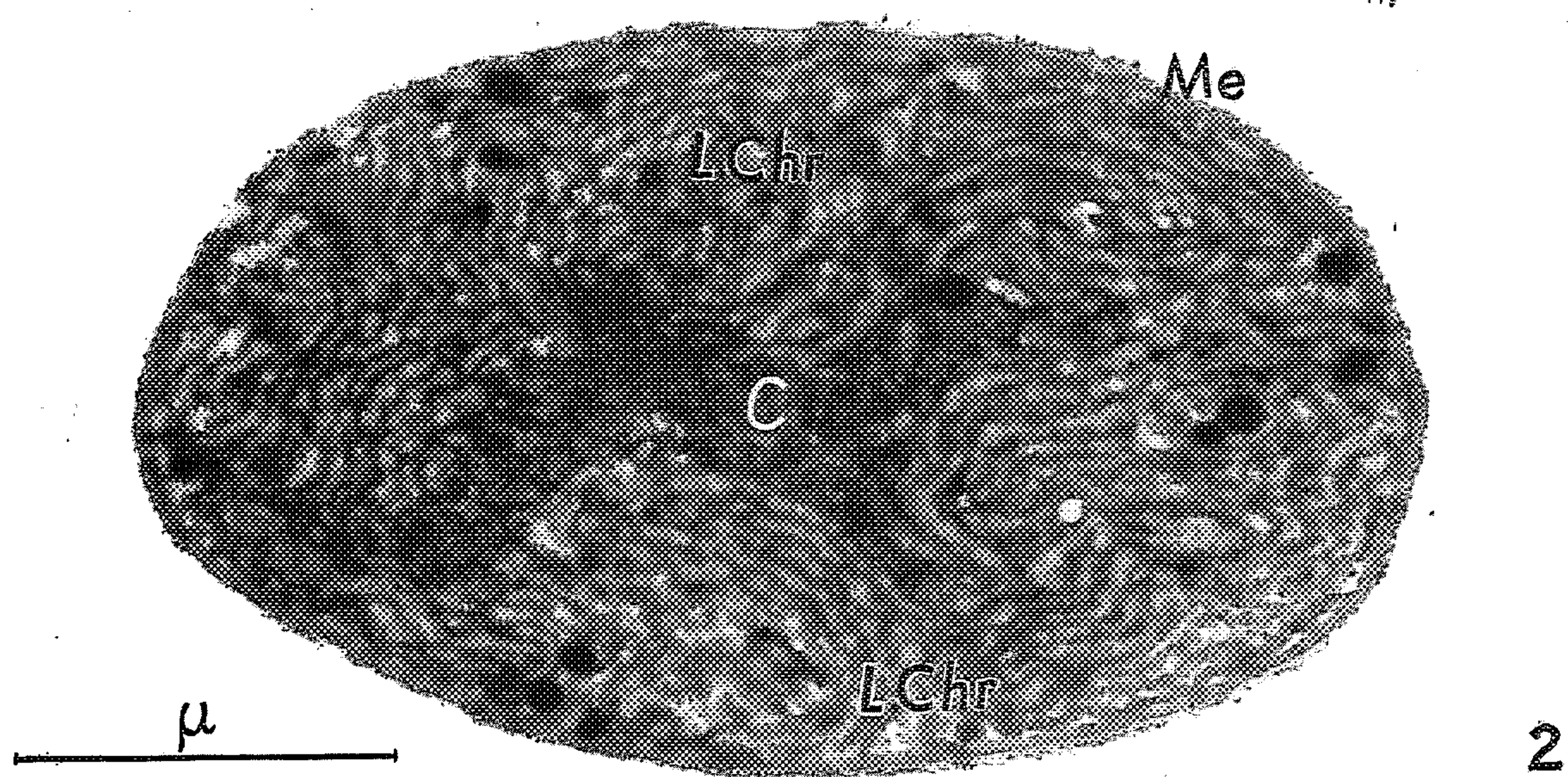
Fig. 7 *b*. — Combinaison de deux « *unit membranes* » après fixation au permanganate fournissant l'image d'une structure triple. Les bords des « *unit membranes* » étroitement associés correspondent à la ligne centrale dense *L. c.* de 40 Å tandis que les bords externes forment les lignes marginales fines.

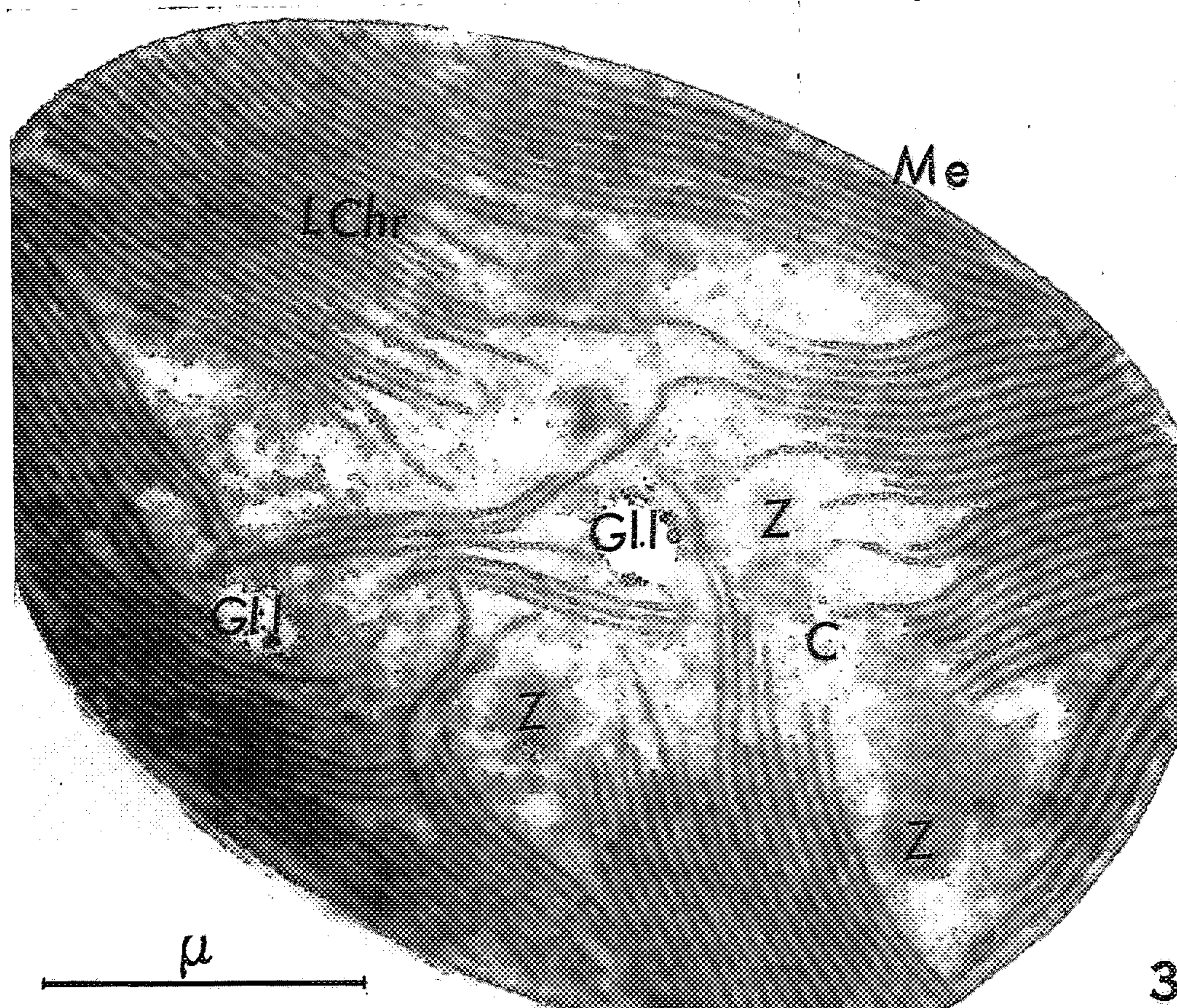
Fig. 7 *c*. — Combinaison de deux « *unit membranes* » après fixation au tétroxyde d'osmium fournissant l'image d'un couple de membranes.

([1]) G. Drews et W. Niklowitz, *Arch. Mikrob.*, 24, 1956; 25 et 27, 1957.
([2]) M. Lefort, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1525.
([3]) G. H. Glauert, *J. B. B. C.*, 4, n° 2, 1958, p. 191.
([4]) J. D. Robertson, *IVe Congrès de Microscopie électronique*, 1958, p. 158-171.
([5]) M. F. Moody et J. D. Robertson, *J. B. B. C.*, 7, n° 1, 1960, p. 87-91.
([6]) H. Fernandez-Moran, *Exp. Cell. Res.*, 1958, Suppl. 5, p. 586.
([7]) J. B. Finean, *Exp. Cell. Res.*, 6, 1953, p. 283.
([8]) Giraud, non publié.

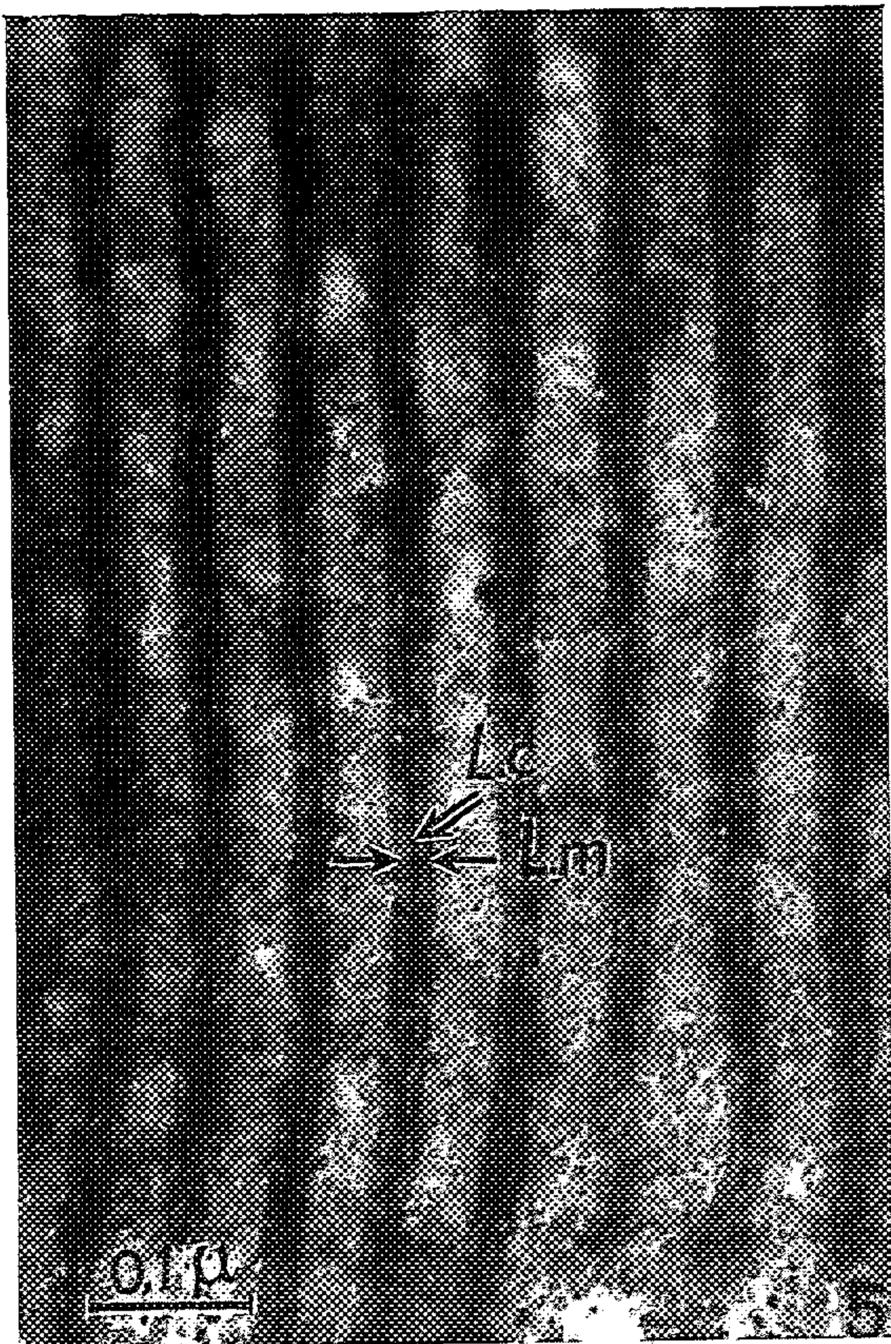
(*Laboratoire de Biologie végétale de la Sorbonne.*)


Me
L. Chr
Gl.
Cli
p.e
m.c
Gl.I
Z
C
L.Chr
r
Gl.I
Z
Gl
C
r
L.Chr.
1
0,1μ

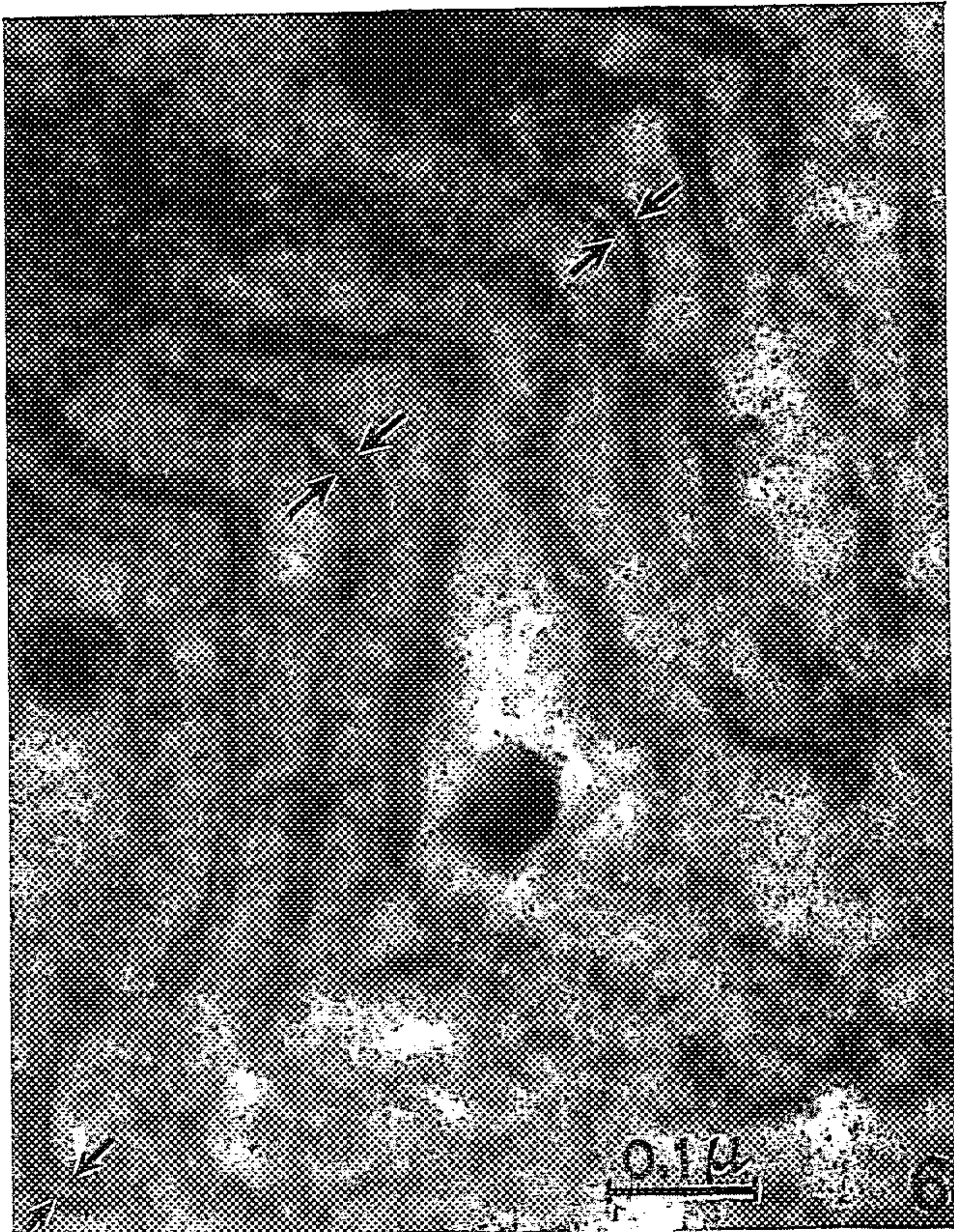

Me
LChr
C
LChr
μ
2


Me
LChr
Gl.I
Z
Gl.I
C
Z
Z
μ
3

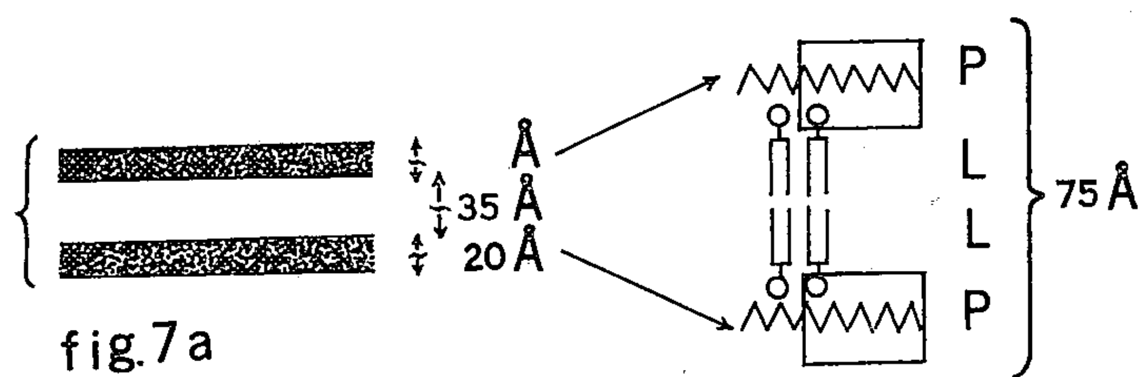

Me
C
L.Chr
Z
0.1μ
4



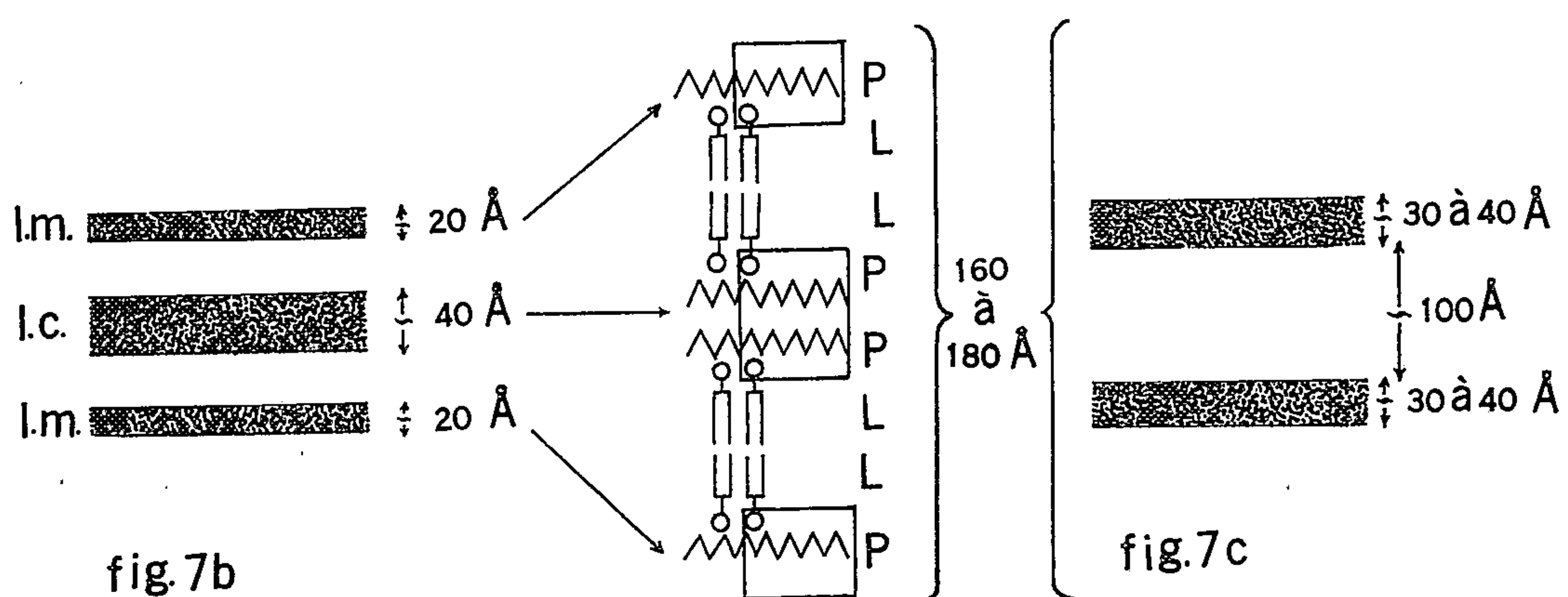
L.c.
L.m.
0,1 μ
5



0,1 μ
6



Å
35 Å
20 Å
P
L
L
P
75 Å
fig.7a



l.m.
20 Å
l.c.
40 Å
l.m.
20 Å
P
L
L
P
P
L
L
P
160
à
180 Å
fig.7b
30 à 40 Å
100 Å
30 à 40 Å
fig.7c

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur des formations cytoplasmiques inframicroscopiques et leurs rapports avec les membranes intercellulaires, dans la jeune racine d'*Allium cepa *L.* (*Liliacées*). Note de M. **Louis Genevès**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Au début de la germination d'*Allium cepa*, des digitations inframicroscopiques du cytoplasme s'observent dans les multiples excroissances membranaires contre lesquelles s'applique la pellicule ectoplasmique. Ces papilles sont transitoirement abondantes surtout dans le cas de membranes ténues qui s'épaississent.

Grâce aux techniques électroniques, on décèle deux systèmes membranaires différents dans la racine d'*Allium cepa*, au début de la germination. On reconnaît d'abord les fines cloisons cellulaires, visibles en microscopie photonique. Au microscope électronique, elles se montrent parfois hétérogènes. La lamelle moyenne (*fig.* 1, *lm*) apparaît plutôt grisâtre et, éventuellement striée; aux angles de certaines cellules, elle est percée d'espaces intercellulaires (*ei*), qui existaient dans l'embryon, et qui persistent transitoirement au début de la germination ([1]). De part et d'autre de la membrane, les profils des pellicules ectoplasmiques ont parfois un contour sinueux, indiquant que leur surface est fortement mamelonnée. Dans ces excroissances membranaires, se trouvent des groupes de digitations allongées, non ramifiées (*dg*), qui dépendent du cytoplasme, dont elles sont de fines expansions (*fig.* 3, 5 et 6). Le sommet de ces papilles, souvent renflé, est à l'intérieur du mamelon.

Certaines cellules possèdent aussi de très fines membranes transversales, que leur ténuité ne permet peut être pas de déceler facilement avec le microscope photonique. Les pellicules ectoplasmiques qui se trouvent de part et d'autre de ces cloisons restent en contact étroit avec les substances d'élaboration membranaire qui, en s'accumulant localement, constituent des excroissances analogues à celles déjà décrites. Les dimensions de ces nodules peuvent atteindre 0,5 μ (*fig.* 3). On y distingue fréquemment les deux séries de papilles qui dépendent des deux cytoplasmes voisins et qui s'entremêlent dans le contenu clair des produits membranaires en formation.

D'autres membranes analogues, légèrement plus épaisses, montrent une lamelle moyenne distincte, et, de part et d'autre, des excroissances d'élaboration membranaire irrégulièrement réparties. Entre ces nodules, la cloison est pratiquement réduite à une couche moyenne très mince, contre laquelle s'appliquent les deux pellicules ectoplasmiques. Les excroissances ne se correspondent pas forcément d'une cellule à l'autre; il arrive même qu'elles soient toutes d'un même côté (*fig.* 4), comme s'il s'agissait d'une polarité de croissance. Les prolongements cytoplasmiques qu'on voit dans les nodules sont parfois étirés, prenant l'aspect de chapelets (*fig.* 4, *dg*).

Ils ne sont pas constants, et jusqu'ici, n'ont été décelés que dans des cellules dont le cytoplasme est parsemé de petites vacuoles rondes et de nombreuses inclusions huileuses (*fig.* 1, 2, 3 et 4, *ih*). Les saccules golgiens, très serrés, portent des vésicules exiguës (*dc*). Les crêtes mitochondriales restent peu développées, ce qui indique un état très méristématique. Les grains ribonucléoprotéiques sont extrêmement serrés. Ce type cellulaire, rencontré au début de la germination, est transitoire.

Quand la jeune ébauche de membrane s'épaissit, sa surface, d'abord extrêmement mamelonnée, tend à s'aplanir, comme si les régions primitivement ténues s'étaient accrues, rattrapant celles précocement renflées. A ce stade, de nombreux canalicules cytoplasmiques persistent. Ces tractus sinueux, sans orientation générale précise, sont indépendants des plasmodesmes (*pl*).

En conclusion, au début de la germination, les cellules radiculaires d'*Allium cepa* manifestent une activité très particulière d'élaboration de substances membranaires. Elle donne lieu à des figures inhabituelles, différentes de celles qui, plus tard, traduiront la formation des nouvelles cloisons intercellulaires, dans le phragmoplaste, à la suite de chaque mitose.

EXPLICATION DES FIGURES.

Cellules du méristème radiculaire d'*Allium cepa* au début de la germination.

Fig. 1. — Membrane transversale (*mt*) plus ténue que les autres (*m*). Nombreuses excroissances membranaires (*ex*), avec des digitations (*dg*) de nature cytoplasmique. Grains ribonucléoprotéiques (*gr*), et inclusions huileuses (*ih*) particulièrement abondants. *lm*, lamelle moyenne; *ei*, espace intercellulaire.

Fig. 2. — Membrane transversale en voie d'épaississement (*mt*), avec excroissances (*ex*) contre lesquelles s'appliquent les deux pellicules ectoplasmiques. *dc*, dictyosome; *mi*, mitochondrie.

Fig. 3. — Dans une membrane très fine, une zone spécialement mince sépare deux groupes d'excroissances (*ex*) dans lesquelles des digitations (*dg*) nombreuses, renflées à l'extrémité, proviennent des deux cytoplasmes voisins; *ec*, pellicule ectoplasmique.

Fig. 4. — Seule, une des deux pellicules ectoplasmiques marque, par ses sinuosités, l'existence de protubérances membranaires (*ex*), où subsistent des digitations effilées (*dg*).

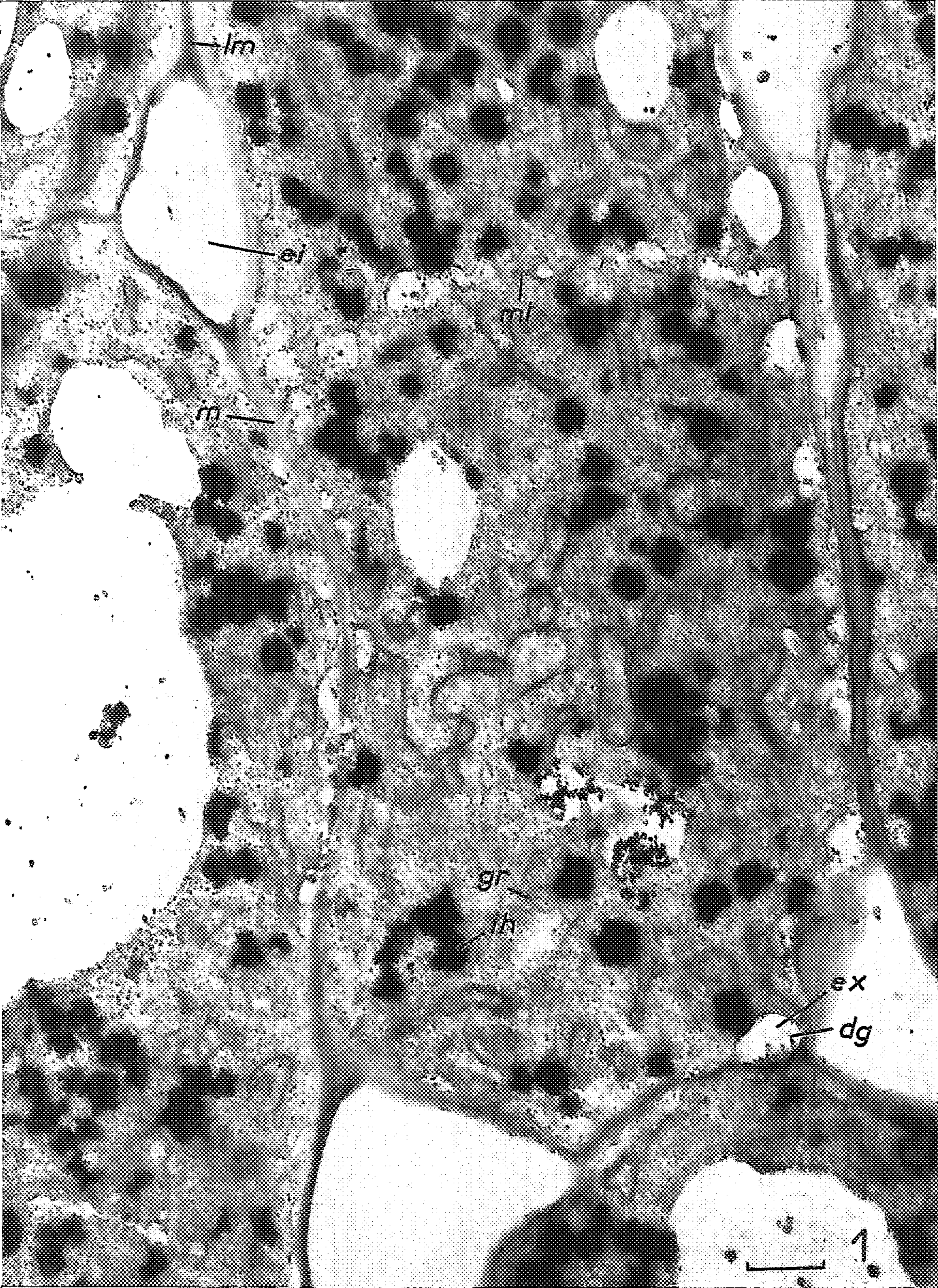
Fig. 5. — Zone de contact entre une membrane ténue (*mt*) et une autre, plus épaisse. De part et d'autre de la lamelle moyenne (*lm*), des excroissances se répartissent irrégulièrement. Les expansions cytoplasmiques (*dg*), longues et multiples, sinuent dans les mamelons que limitent les pellicules ectoplasmiques (*ec*).

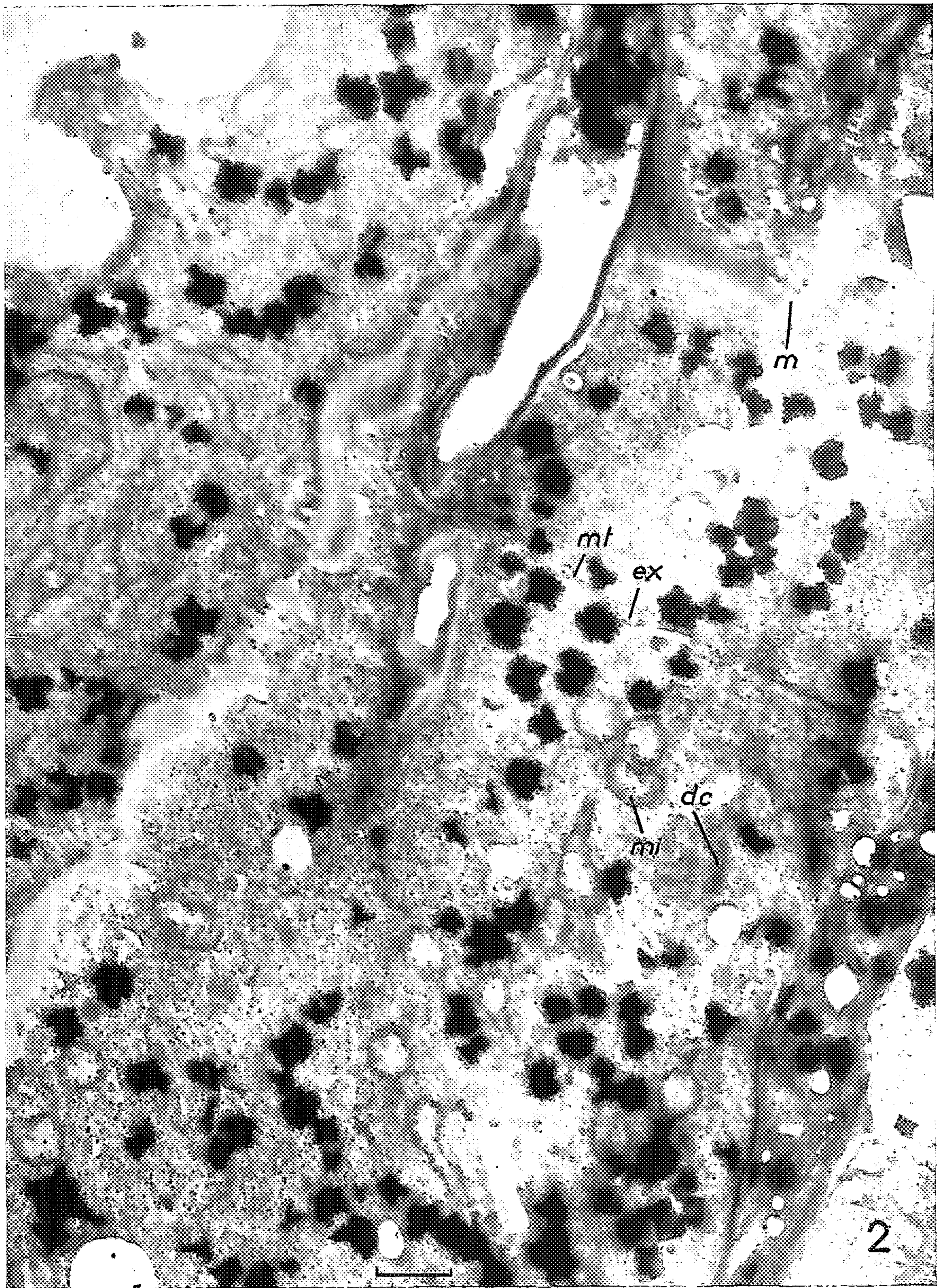
Fig. 6. — Membrane ayant acquis une certaine épaisseur; les pellicules ectoplasmiques ont un tracé assez régulier, indice d'un certain aplanissement de la surface membranaire. Des digitations sinuent à l'extérieur de la pellicule ectoplasmique; *pl*, plasmodesme.

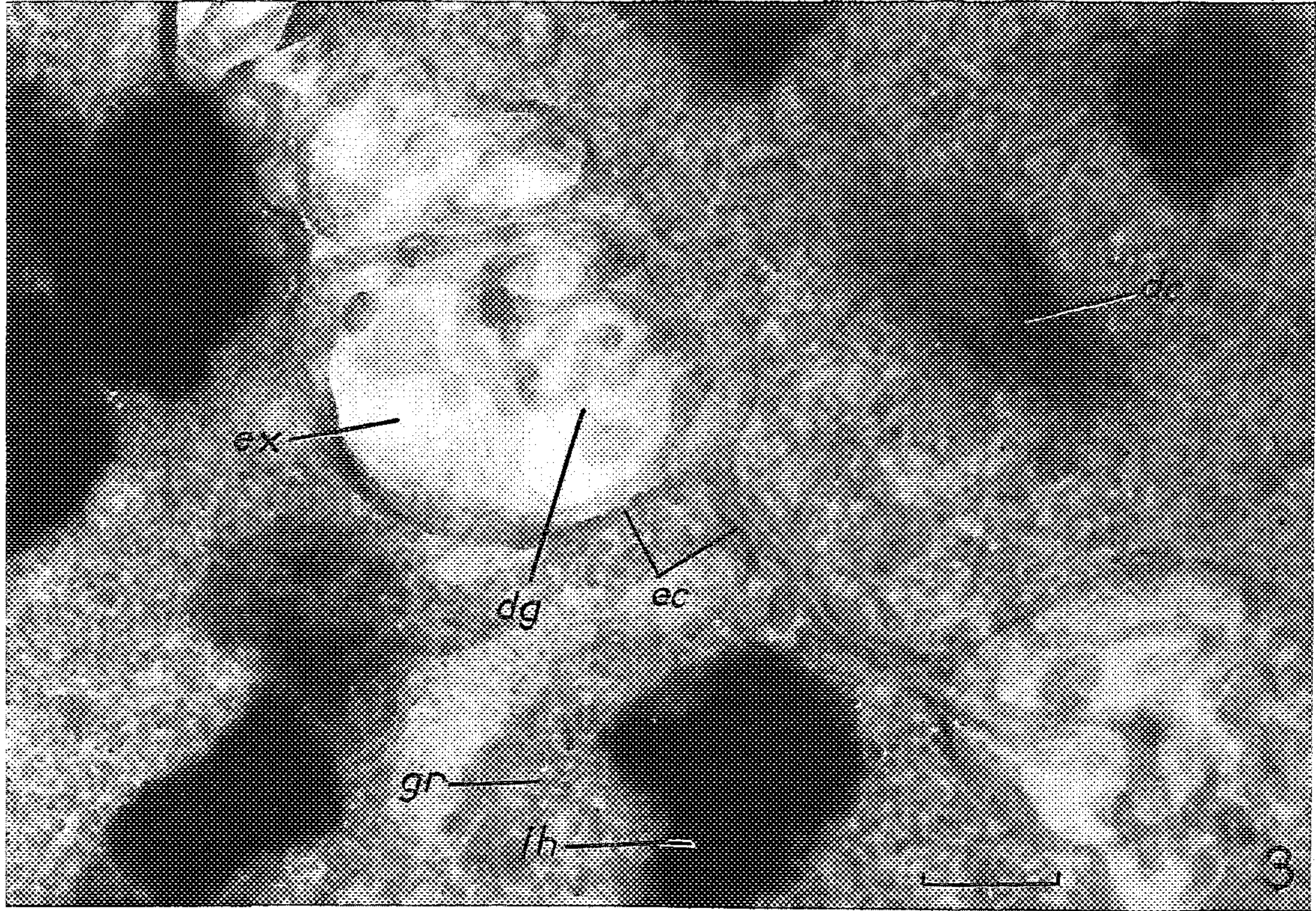
Le trait placé au bas de chaque figure représente soit 1 μ (*fig.* 1, 2 et 4), soit 0,2 μ (*fig.* 3, 5 et 6).

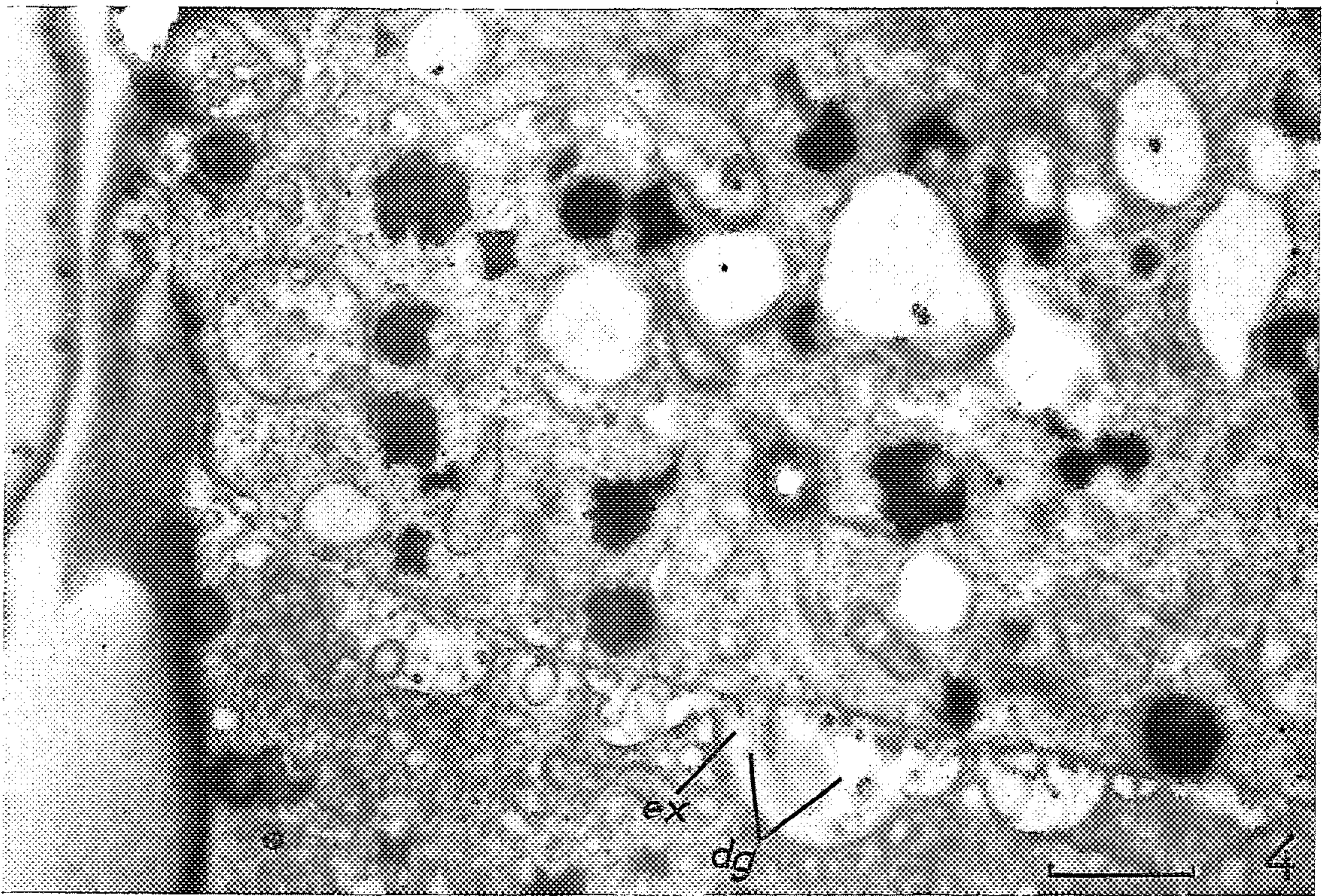
(1) L. GENEVÈS, *Rev. Cyt. Biol. Vég.*, 18, 1957, p. 235.

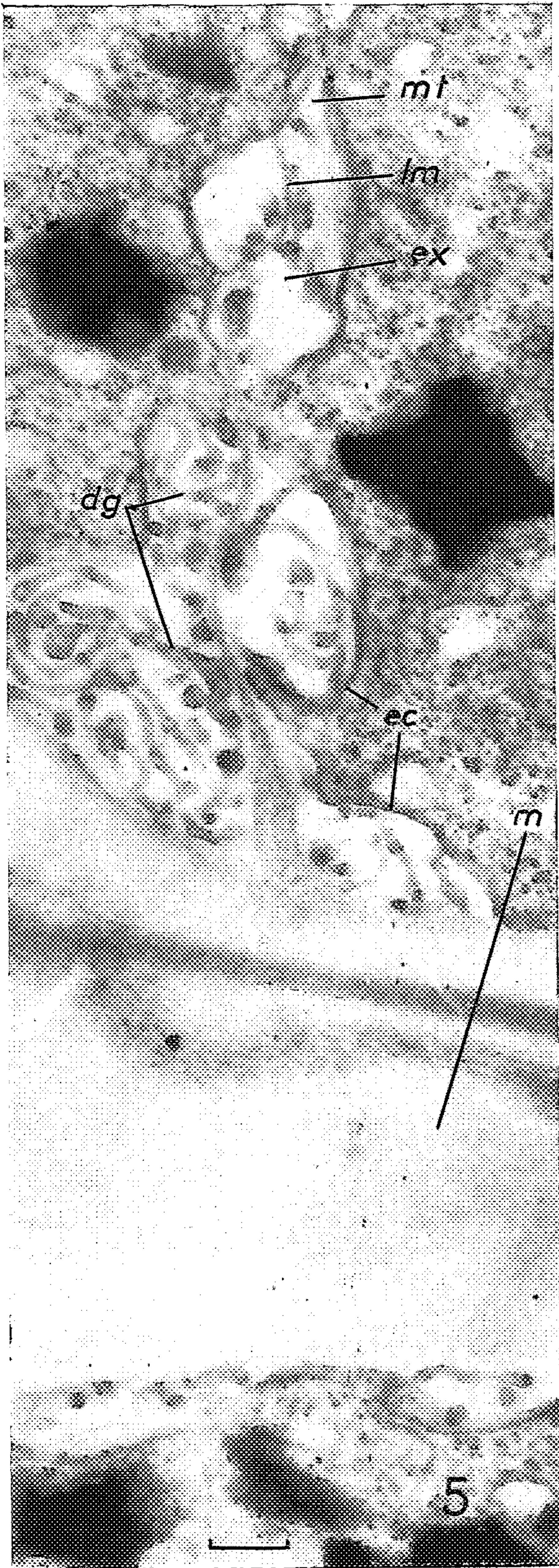
(*Laboratoire de Microscopie électronique de l'École Normale Supérieure.*)

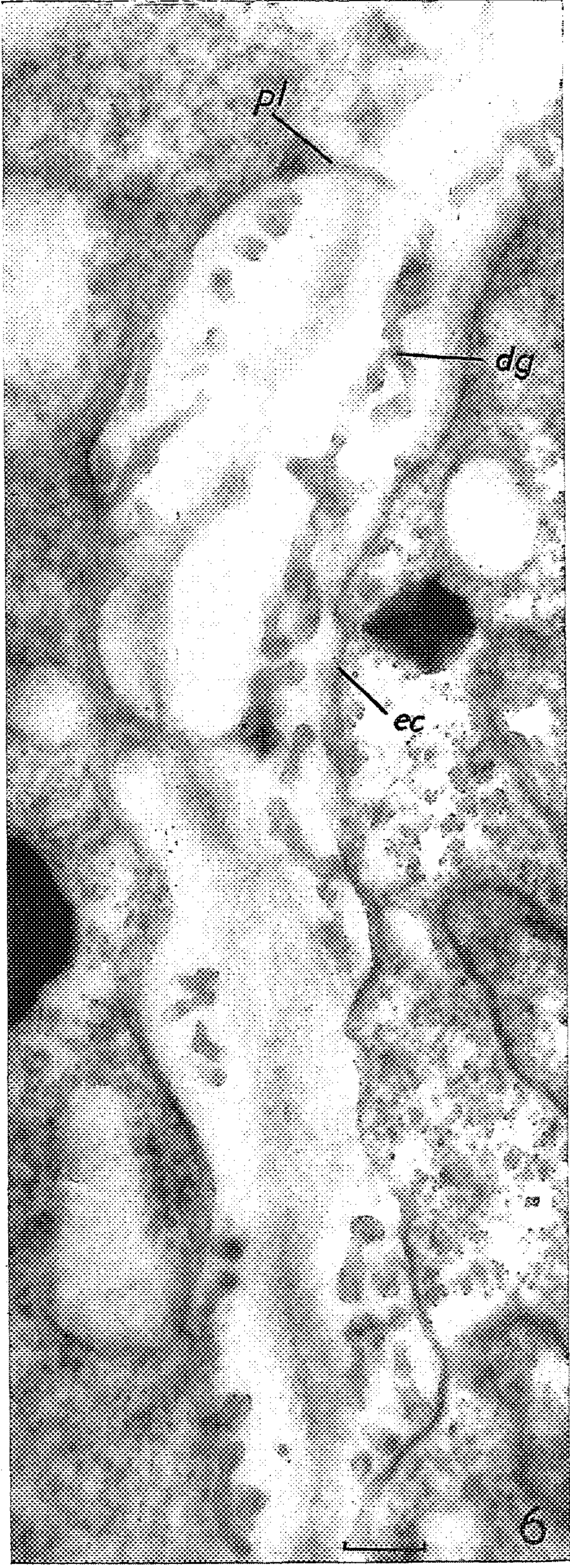

lm
el
ml
m
gr
ih
ex
dg
1


m
mt
ex
dc
mi
2


dc
ex
dg
ec
gr
lh
3


ex
dg
4


mt
lm
ex
dg
ec
m
5


pl
dg
ec
6

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Origine et évolution du système vacuolaire dans la racine de* Triticum vulgare; *relation avec l'ergastoplasme.* Note de M. **Roger Buvat** et Mme **Anne Mousseau**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La microscopie électronique permet de préciser les observations classiques relatives à l'évolution des vacuoles, et de les voir naître à partir d'un système de membranes plasmiques très ressemblant à l'ergastoplasme, mais sans grains R. N. P. et contractant des rapports discontinus avec ce dernier système.

Dans de précédentes publications (1), (2), l'un de nous a considéré le système vacuolaire des cellules végétales comme une différenciation particulière du réticulum endoplasmique ou ergastoplasme. Deux autres opinions ont été émises quant à l'origine des vacuoles. K. Muhlethaler (3) décrit la formation, à même le cytoplasme, d'enclaves liquides qui s'entoureraient, ultérieurement à leur naissance, de la membrane vacuolaire. D'autre part, K. Porter (4) considère que les vacuoles naissent indépendamment du réticulum endoplasmique, dans la racine d'*Allium cepa.* Ces divergences nous ont engagés à reprendre nos recherches en comparant, dans le périblème de la racine de Blé, les résultats de fixations osmiques et permanganiques aux observations vitales après coloration au rouge neutre.

Dans les cellules encore fortement méristématiques, le rouge neutre décèle d'abord un système finement réticulaire, portant çà et là des renflements (*fig.* 1, 2 et 3). En peu de temps, ce système se gonfle par altération.

En microscopie électronique, les mêmes cellules montrent, à côté de l'ergastoplasme, des systèmes réticulaires limités par des membranes simples, apparemment semblables aux membranes ergastoplasmiques, mais enfermant une substance dense, tant après la fixation osmique qu'après l'action du permanganate (*fig.* 5 et 7, *v*). De plus, ces membranes ne portent pas de grains ribonucléoprotéiques (R. N. P.). Les espaces qu'elles limitent sont plus ou moins étroits, souvent étoilés en section, et leurs prolongements constituent des profils semblables à ceux de l'ergastoplasme, notamment après la fixation au permanganate (*fig.* 6, 7 et 8, *f*). L'étude d'un grand nombre de sections nous a permis de conclure que ces fins prolongements ne sont que *rarement* en continuité avec l'ergastoplasme banal, mais que des raccordements *doivent cependant se produire temporairement* (*fig.* 7 et 8, flèches). Dans les cas où nous avons observé cette continuité, l'ergastoplasme se trouvait d'ailleurs sous une forme *particulièrement réticulée* qui n'est pas non plus constante (*fig.* 7 et 8). La fixation étant aussi convenable que dans les autres cas (*fig.* 8) nous avons rejeté l'idée d'interpréter ces structures comme des artefacts. Les structures réticulaires denses semblent homologues des « dense vacuoles » décrites par Porter et Machado (5), comme des inclusions « non identifiées », dans les racines d'*Allium cepa.*

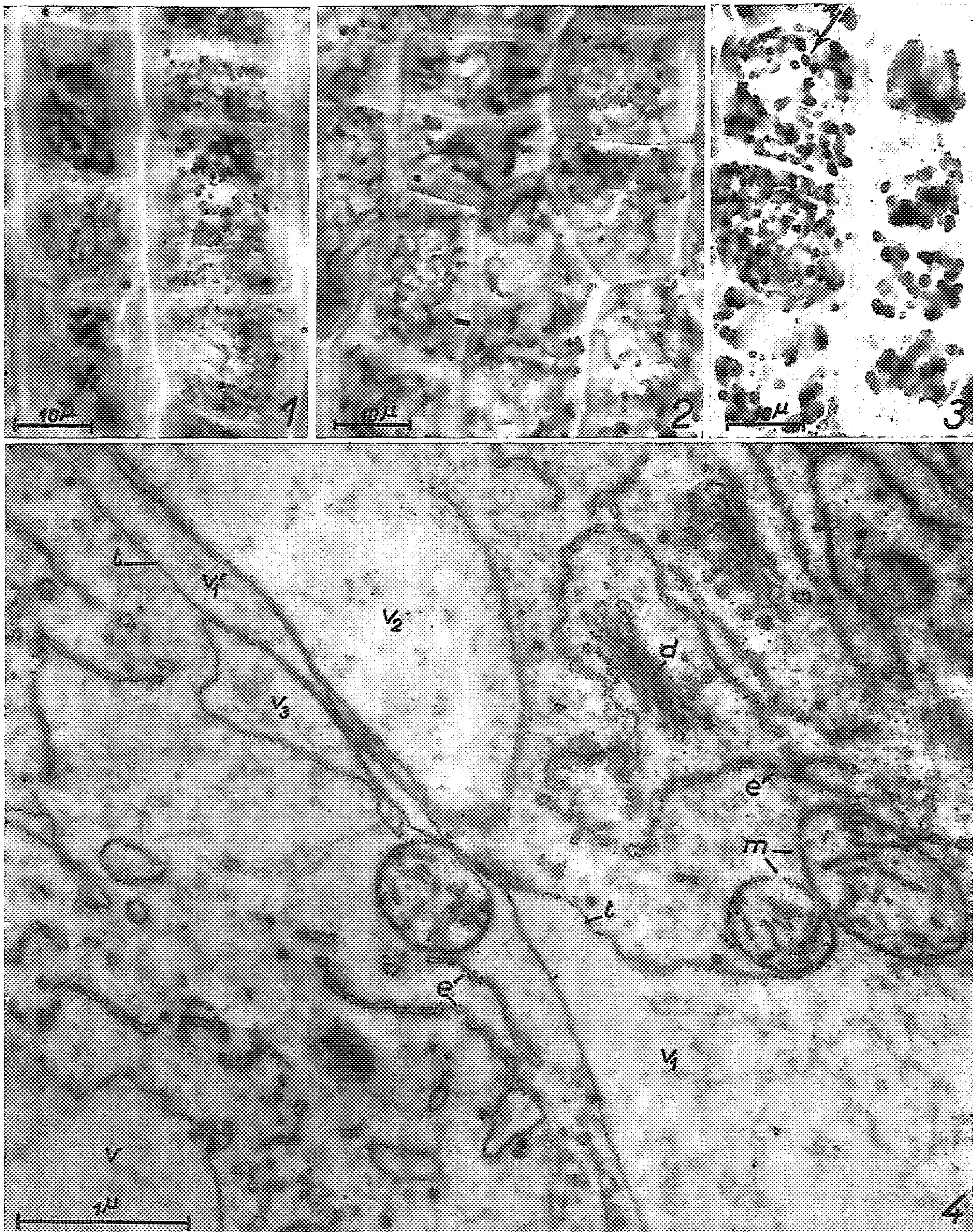
L'évolution de telles inclusions, au cours du début de la différenciation des cellules corticales des racines de Blé, suivie en comparant la coloration vitale et les images électroniques, permet de les identifier aux vacuoles naissantes. On constate, en effet, que ces inclusions s'hypertrophient et que, parallèlement, leur contenu devient de moins en moins dense aux électrons, notamment après la fixation au permanganate (*fig.* 4 et 8). Bientôt, se trouve réalisé, sous forme d'outres à contenu plus clair que le cytoplasme, mais d'aspect plus ou moins spongieux, le stade classique où les vacuoles se pressent les unes contre les autres. Ces enclaves sont toujours limitées par une fine pellicule plasmique *simple*, qui représente le « tonoplaste » de Hugo de Vries. Ces pellicules s'appliquent si étroitement les unes contre les autres qu'elles paraissent constituer des membranes doubles, entre lesquelles ne subsiste plus de cytoplasme. Ce faux-semblant n'est que le prélude à la fusion en une seule vacuole, dont le « tonoplaste » est toujours une membrane simple, analogue à la membrane qui limite les espaces de l'ergastoplasme.

On constate d'ailleurs que, *tout au long de cette évolution*, les vacuoles conservent çà et là des *prolongements tubulaires ou en nappes aplaties*, qui demeurent analogues aux structures ergastoplasmiques (*fig.* 8, *f*), mais qui manifestent précocement une tendance à se rapprocher assez étroitement pour donner, à faibles grandissements, l'impression d'une continuité.

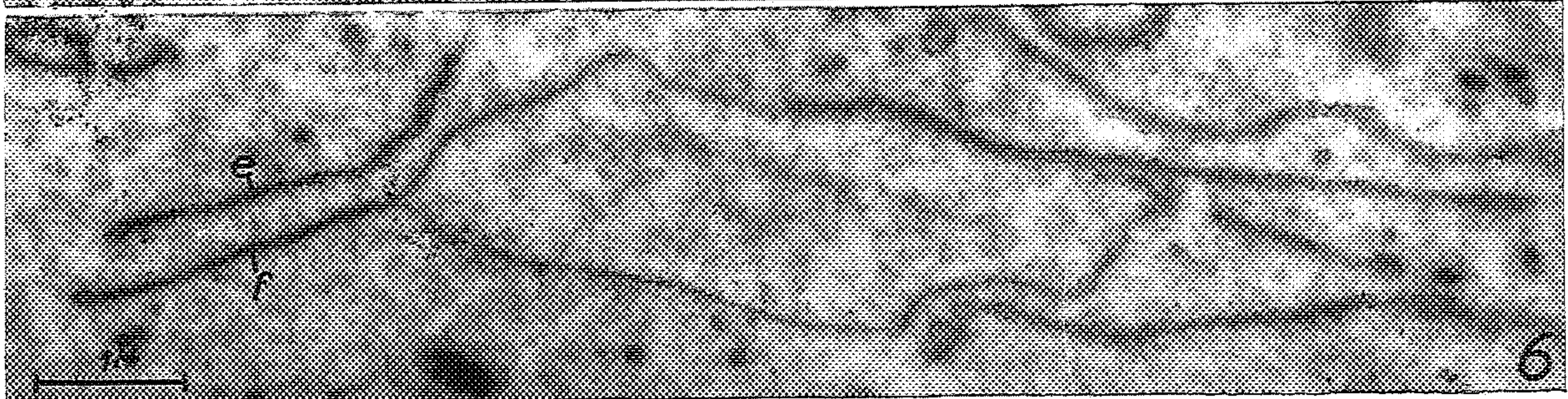
Ces observations montrent que le système vacuolaire et le réticulum endoplasmique sont tous deux, dès l'origine, des constituants cytoplasmiques limités par une membrane plasmique simple. Elles ne résolvent pas la question de savoir s'il s'agit d'une seule catégorie de structures, comme nous l'avons exprimé antérieurement, ou de deux appareils foncièrement différents, mais ces appareils ne sont pas morphologiquement indépendants, de *manière constante*, car nous avons observé plusieurs fois, bien que rarement, que des continuités se réalisent entre eux, vraisemblablement de manière temporaire. L'aspect, de la cellule aux moments de confluence que nous avons pu saisir, fait soupçonner que ces raccordements se produisent à des phases de l'activité cellulaire où l'ergastoplasme prend une texture particulièrement riche en anastomoses (*fig.* 7 et 8). Il est possible que des continuités se maintiennent en dehors de ces périodes, mais que la probabilité de les rencontrer sur les sections ultrafines soit alors très faible.

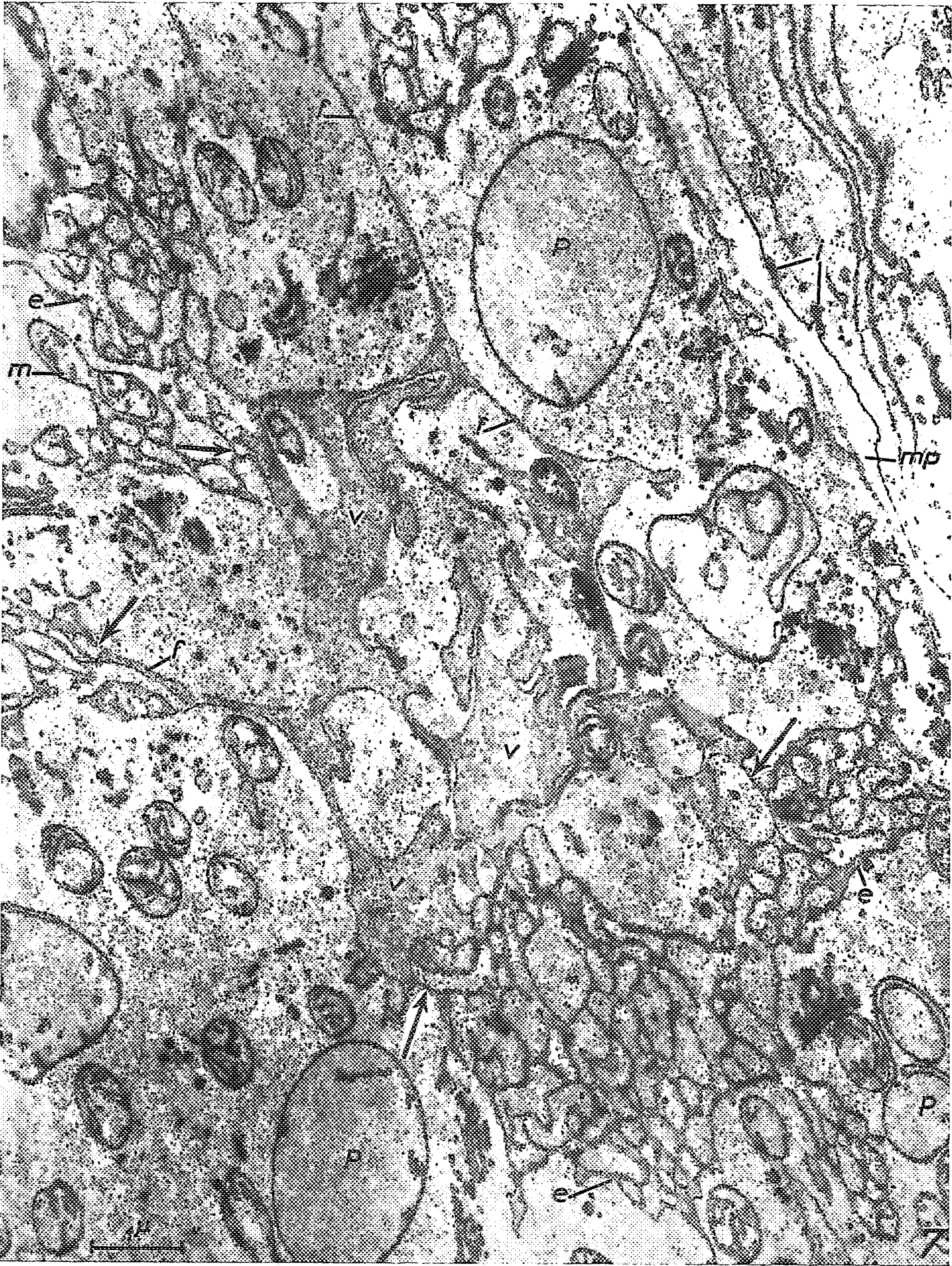
EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1, 2 et 3. — Microphotographies de cellules *colorées vitalement* au rouge neutre, dans la zone méristématique du périblème de la racine de *Triticum vulgare*. (Objectif à immersion × 90; × 1250 environ.) On voit, sur la figure 1, le système vacuolaire apparaître sous forme de filaments très fins (jusqu'à 0,2 μ). Dans la figure 2, ce système est sous forme d'un réseau. La figure 3 montre des renflements, vivement colorés, le long des filaments du réseau vacuolaire (flèche) et des cellules où les vacuoles deviennent plus globuleuses.


10μ
1
10μ
2
10μ
3
t
v1
v2
d
v3
e
m
t
e
v1
v
1μ
4

e
V1
n
V2
m
d
P
e
V2
V3
V4
V5
μ
5


e
r
1μ
6



P
e
m
mp
v
v
r
v
e
P
P
e
μ


f
d
v
e
v
P
f
m
e
f
v
f
P
f
mp
f
V
1μ
8

Fig. 4 à 8. — Figures obtenues en microscopie électronique. Parties de sections ultrafines, soit du même type de cellules, soit de leurs dérivées lors du début de la différenciation. Fixation : $KMnO_4$, inclusion dans l'araldite. *d*, dictyosomes; *e*, ergastoplasme ou réticulum endoplasmique; *f*, prolongements effilés ou aplatis en continuité avec le tonoplaste; *i* (*fig.* 7), invaginations de la pellicule ectoplasmique; *m*, mitochondries; *mp*, membrane pectocellulosique; *p*, proplastes; *t*, tonoplaste ou membrane de la vacuole; *v*, vacuoles; v_1, v_2, ..., v_n, profils indépendants, mais souvent étroitement contigus, du système vacuolaire.

Fig. 4. — Cellule à vacuoles déjà volumineuses. L'une v_1 — v'_1 se prolonge entre v_2 et a_3. Les membranes sont étroitement contiguës de part et d'autre de ce prolongement (G × 28 000).

Fig. 5. — Cellule encore très méristématique, montrant la tendance des profils vacuolaires (v_1 à v_5) à entrer en contiguïté par leurs prolongements effilés (G × 15 000).

Fig. 6. — Profil vacuolaire pourvu d'un prolongement *f* d'aspect identique aux profils d'ergastoplasme *e* qui l'entourent (G × 15 000).

Fig. 7. — Cellule très méristématique. L'ergastoplasme *e* se montre sous un aspect particulièrement réticulé, ou « anastomosé » et dans ce cas la continuité avec le système vacuolaire (*v*) est manifeste en plusieurs endroits (flèches). Remarquer en *i* deux replis de la pellicule ectoplasmique renfermant une substance dense (G × 15 000).

Fig. 8. — Début d'hydratation du système vacuolaire. Les profils sont souvent pourvus de fins prolongements *f* qui montrent leur origine réticulaire. Le véritable ergastoplasme (*e*) est encore ici sous forme très anastomosée, comme sur la figure 7, et la continuité avec une vacuole se voit au haut de la figure (flèche) (G × 20 000).

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 350.

(2) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 19, 1958, p. 121-161.

(3) *IVe Congrès international de Microscopie électronique*, II, 1958, p. 491-494 (Springer, Berlin, 1960).

(4) Communication personnelle.

(5) *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 7, 1960, p. 167-180.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale supérieure.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Croissance et tubérisation chez la Ficaire* (Ficaria ranuncoloïdes *Mœnch*). *Effet de la température.* Note de M. **Jean-Claude Courduroux**, présentée par M. Raoul Combes.

Des « tubercules » de Ficaire conservés au chaud ne commencent à se développer qu'après un traitement par le froid (6 à 8° C). Cette évolution est réversible : un retour aux températures de 27° C bloque totalement la croissance du bourgeon et détermine la tubérisation de l'extrémité des racines jusque-là absorbantes.

De jeunes Ficaires ont été récoltées en sous-bois en février 1959. Replantées dans une chambre lumineuse sous une intensité de 4 000 lx et à une température constante de 27°, elles ont achevé leur cycle végétatif en formant de nombreux « tubercules fils ». Toutefois, aucune fleur ne s'est épanouie. Après la dessiccation de l'appareil végétatif, ces « tubercules fils »

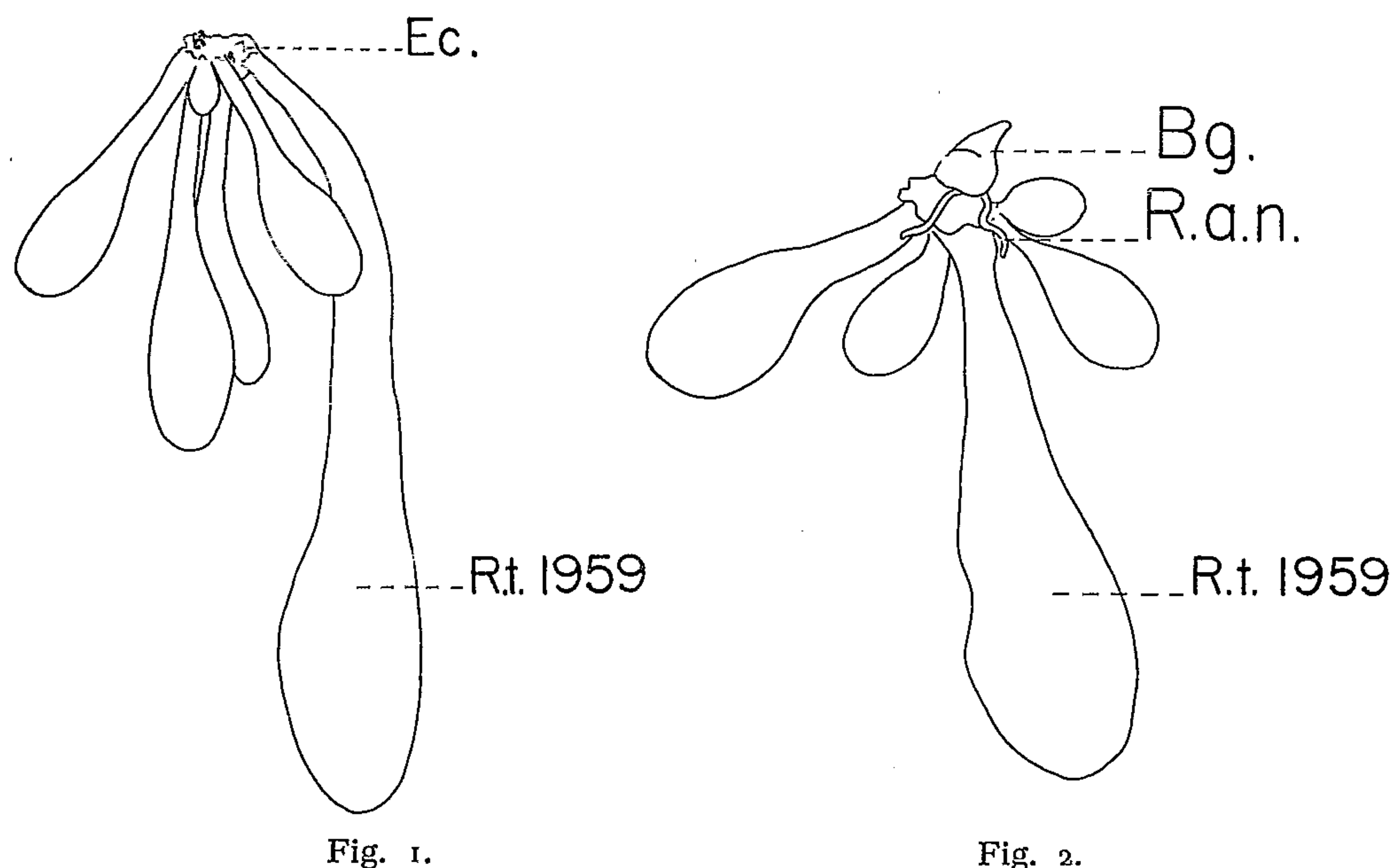


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — « Tubercules » de Ficaires après conservation à 27° C de février 1959 à juin 1960.
Ec., Écailles protégeant les bourgeons dormants.
R. t. 1959 : Racines tubérisées formées en 1959.

Fig. 2. — Un traitement à basses températures, 6-8° C (18 mars au 18 avril 1960) provoque la croissance d'un bourgeon (Bg.) et la formation de petites racines adventives normales (R. a. n.).

ont été récoltés. Le comportement de ces tubercules à différentes températures a été étudié. (Il faut souligner que toutes les expériences décrites ci-après ont été réalisées en l'absence de lumière, les tubercules étant enterrés dans du sable humide.) Les résultats obtenus ont été les suivants :

1° Les racines tubérisées, maintenues depuis leur récolte à une température élevée (27° C) et constante, ne subissent aucune évolution. Après un an, dans de telles conditions, elles restent parfaitement fermes et turgescentes, mais aucun bourgeon ni aucune racine nouvelle ne sont visibles (*fig.* 1).

2° Si on place ces racines tubérisées en chambre froide à 6-8° C, elles commencent à évoluer. Au bout d'un mois, on observe un petit bourgeon encore compact et quelques ébauches de racines adventives absorbantes, mais il n'y a aucune tubérisation (*fig.* 2).

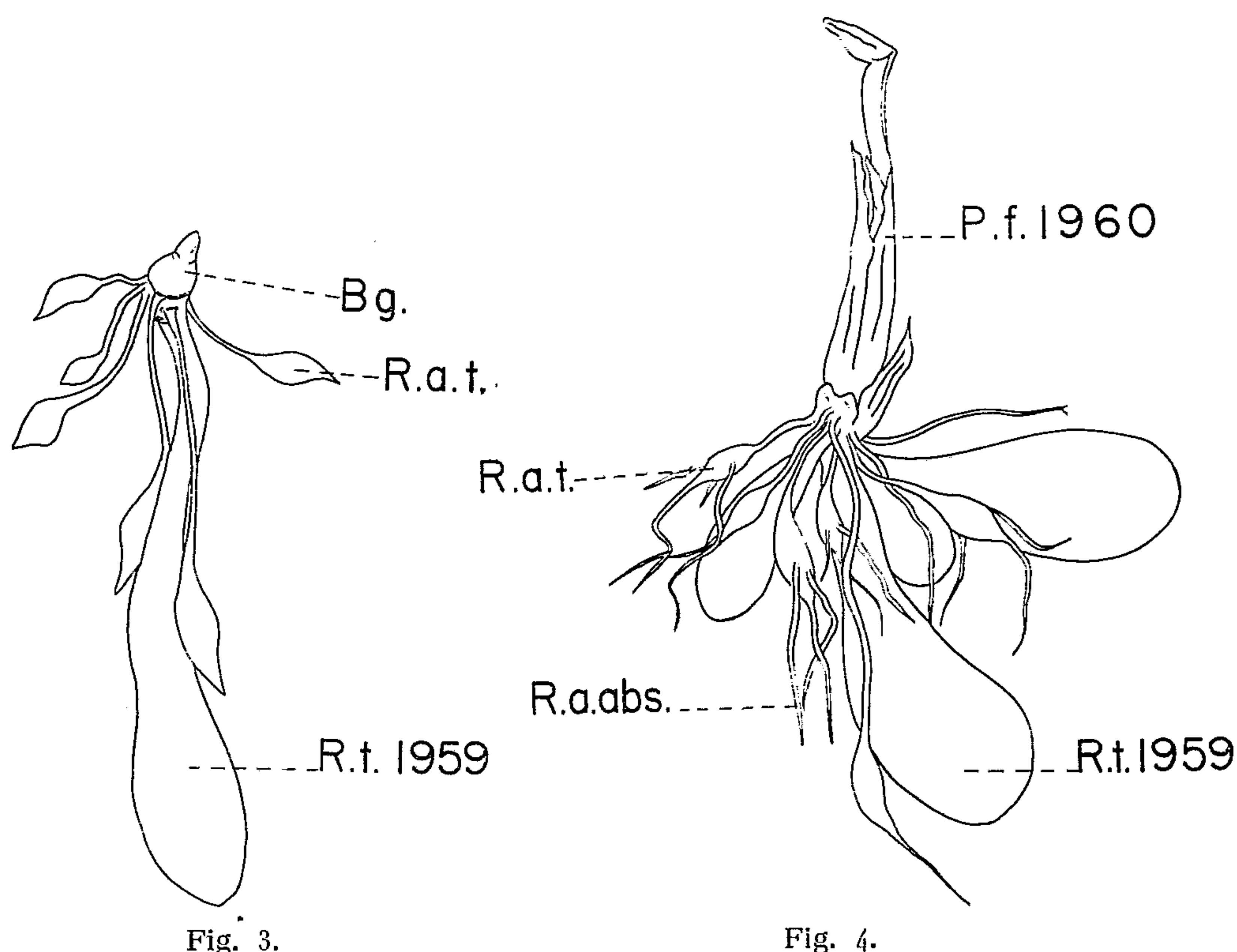


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Au traitement par le froid succède une période de température élevée (18 avril-4 mai 1960). La croissance du bourgeon (Bg.) est stoppée, toutes les racines adventives tubérisent à leur extrémité (R. a. t.).

Fig. 4. — Une seconde période de froid (4 mai-3 juin 1960) relance la croissance : il y a formation d'une pousse feuillée (P. f. 1960). Les racines adventives tubérisées (R. a. t.) se transforment en racines absorbantes (R. a. abs.).

3° Si les plantes qui ont subi un début de croissance à basse température sont remises en chambre climatisée chaude (27° C), on observe un phénomène curieux : la croissance du bourgeon est immédiatement stoppée, celle des racines se poursuit lentement, mais *toutes* tubérisent à leur extrémité (*fig.* 3).

4° Ce stade de développement n'est cependant pas plus irréversible que le précédent. Si l'on transfère à nouveau les plantes en chambre froide (6 à 8° C), on assiste d'abord à la reprise de la croissance du bourgeon puis à celle des racines, l'apex des parties tubérisées redonnant un organe

grêle et ramifié en tous points semblables aux racines absorbantes. Il arrive même fréquemment que des ramifications apparaissent latéralement sur les « tubercules » formés à la chaleur (*fig.* 4).

5° On peut continuer les alternances de froid et de chaud : les effets de chacun de ces traitements restent semblables à ceux qui viennent d'être décrits.

On peut donc conclure que la croissance et la tubérisation chez la Ficaire restent longtemps des phénomènes réversibles dont le déterminisme est avant tout commandé par la température (puisque toutes les expériences ont été faites à l'obscurité). Ces faits sont à rapprocher de ceux rapportés par Dostàl (¹), pour lequel la tubérisation serait liée à un ralentissement très poussé de la croissance en longueur des organes, les bourgeons axillaires de *Scrofularia nodosa* par exemple.

(¹) R. Dostál, *Biologia plantarum*, 2, 1960, p. 48-60.

(*Laboratoire de Botanique, Université de Clermont-Ferrand.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide gibbérellique sur le* Begonia gracilis : *modifications anatomiques.* Note de M. **Hubert Tavant**, présentée par M. Raoul Combes.

Stimulation de la différenciation des éléments ligneux secondaires dans les entre-nœuds inférieurs des plants traités.

Nous avons étudié, du point de vue anatomique, des plants de *Begonia gracilis* cultivés dès le semis dans les conditions suivantes : éclairement continu de 2 700 lx fourni par une batterie de quatre tubes Phytor [1], température de 25 ± 1° C, humidité relative de l'atmosphère comprise entre 60 et 80 %. Certains plants ont reçu chaque semaine sur la première feuille épicotylée quelques gouttes (une à cinq) d'une solution alcoolique d'acide gibbérellique concentrée à 1/40, appliquée à l'aide d'une micropipette. Des plants non « gibbérellinisés » ont été cultivés dans les mêmes conditions.

A la base de la tige principale se développent de nombreuses racines adventives dont la présence est en rapport avec la tubérisation de la tige.

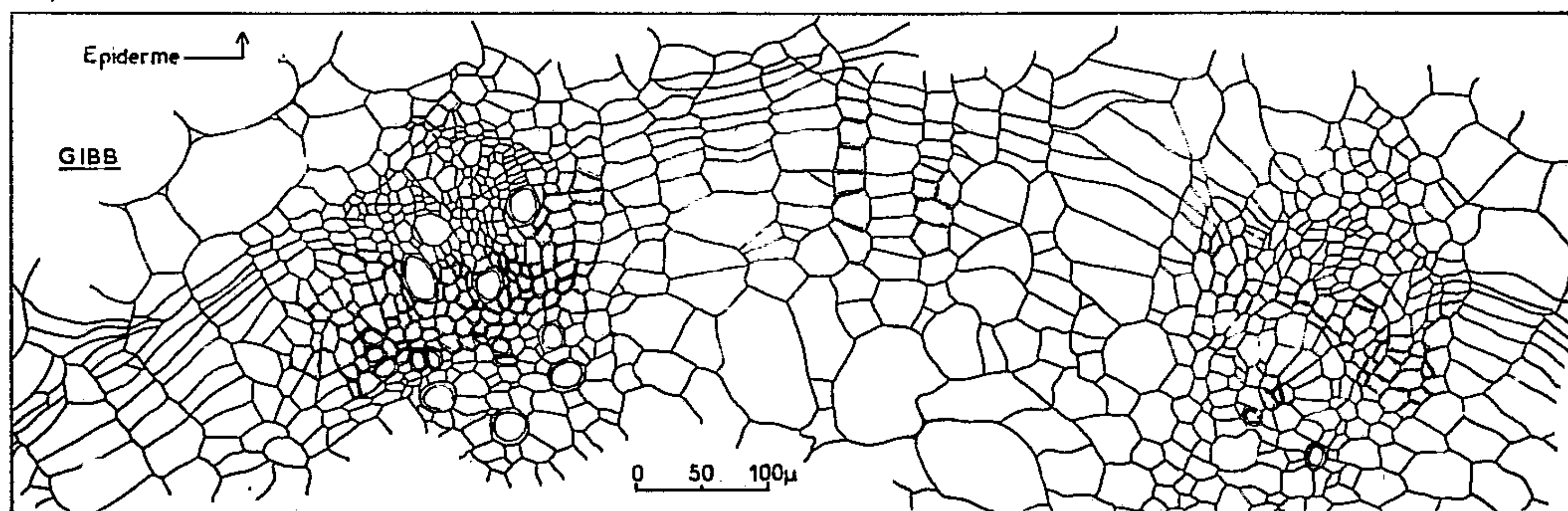


Fig. 1 « Gibb ».— Coupe transversale au niveau du deuxième entre-nœud d'un plant traité.

Le premier entre-nœud montre, en coupe transversale, 11 faisceaux cribro-vasculaires dont quelques-uns sont réunis par des vaisseaux transversaux. Ce nombre de faisceaux est identique pour les individus traités et pour les témoins. A ce niveau, le diamètre des vaisseaux des témoins est supérieur à celui des vaisseaux des plants « gibbérellinisés »; il en est de même de leur nombre.

Dans le deuxième entre-nœud il n'y a que neuf faisceaux cribro-vasculaires. On observe quelques cristaux d'oxalate de calcium dans le cylindre central; leur forme est différente dans les deux groupes de plants. Une *zone cambiale interfasciculaire* se développe à ce niveau dans le plant traité (*fig.* 1) : elle est formée de sept à huit assises de cellules

fortement aplaties et dont les dimensions sont comprises entre 40 et 80 μ en direction tangentielle et entre 25 et 30 μ en direction radiale. Les faisceaux cribro-vasculaires présentent des formations secondaires bien développées; les dimensions des cellules sont comprises entre 20 et 25 μ sur 10 à 15 μ. Le témoin, pour le même entre-nœud (*fig.* 2), montre un grand nombre de vaisseaux de bois secondaire séparés par des cellules de parenchyme ligneux dont la lignification ne s'est pas encore accomplie; il n'y a pas encore de zone cambiale entre les faisceaux.

Dans des coupes transversales plus rapprochées du sommet de la plante

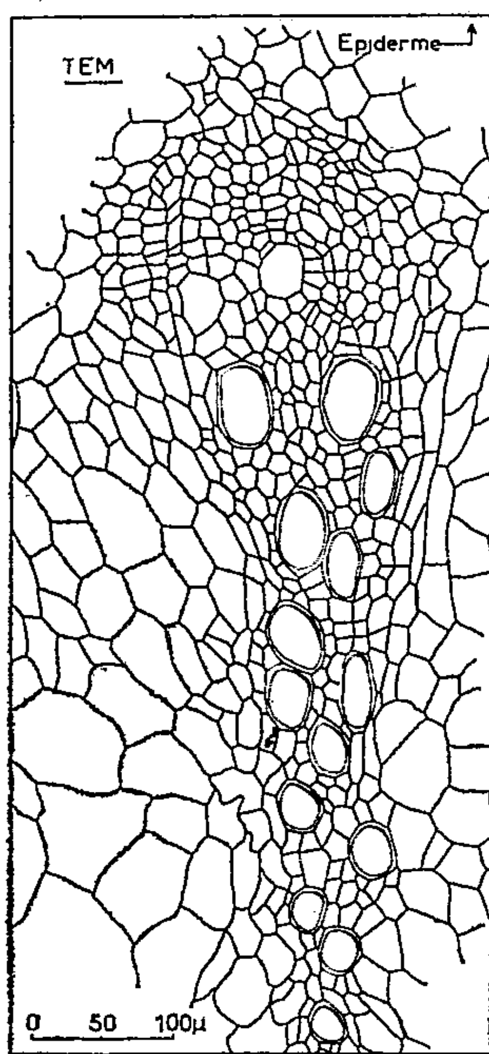


Fig. 2 « TEM ». — Coupe transversale
au niveau du deuxième entre-nœud d'un plant témoin.

nous remarquons, dans les deux lots de plants, des plages de tissus secondaires interfasciculaires lignifiés, qui relient les faisceaux ligneux : au niveau du troisième entre-nœud le témoin commence en effet à présenter des formations secondaires interfasciculaires limitées à deux ou trois assises de cellules sensiblement isodiamétriques dont les dimensions n'excèdent pas 20 sur 15 μ.

A partir du quatrième entre-nœud, nous n'observons plus, dans le plant traité, la zone cambiale interfasciculaire.

L'action de l'acide gibbérellique sur l'activité cambiale et sur le développement des tissus secondaires est encore peu connue. Quelques résultats ont été publiés; ils concernent notamment le plus grand développement des formations secondaires chez l'Abricotier [2] et chez des plantes herbacées [*Pharbitis* [3] et *Begonia semperflorens* × *B. fuchsioïdes* [4]]. Nos propres

observations sur des échantillons de *Begonia gracilis* montrent que l'acide gibbérellique stimule la différenciation des éléments ligneux secondaires; la portion basale des plants traités se lignifie plus rapidement et possède des formations secondaires plus nettes que chez les témoins.

(1) R. Bouillenne et M. Fouarge, *Rep. of the XIVth Intern. Hort. Congr.*, Netherland (Veenman et Zeuen, Wageningen), 1955, p. 1114-1118.

(2) M. V. Bradley et J. C. Crane, *Science*, U. S. A., 126, nº 3280, 1957, p. 972-973.

(3) M. Okuda, *Bot. Mag. Tokyo*, 72, nos 857-858, 1959, p. 443-449.

(4) K. Gundersen, *Acta Horti Gotoburgensis*, 22, 1959, p. 87-110.

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude histologique de fragments de bractées d'Artichaut cultivés* in vitro, *en présence de divers facteurs de croissance.* Note de M[lle] **Maria Toponi**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les facteurs de croissance utilisés pour le développement de fragments de bractées d'Artichaut cultivés *in vitro* provoquent différentes modifications histologiques de ces tissus. La cinétine provoque la formation de cellules lignifiées, tandis que le 2.4-D seul ou associé à d'autres substances induit la différenciation de nodules cribrovasculaires. On a, en outre, observé que la dorsiventralité naturelle des explantats induit une dorsiventralité du tissu néoformé.

Nous avons précédemment signalé [1] que des fragments de bractées d'Artichaut sont susceptibles de se développer *in vitro* en présence de différents facteurs de croissance. Il nous a paru intéressant d'étudier les modifications histologiques provoquées par ces facteurs utilisés seuls ou associés.

La bractée d'Artichaut est essentiellement formée d'un parenchyme lacuneux vers la face interne, plus compact vers la face externe où se

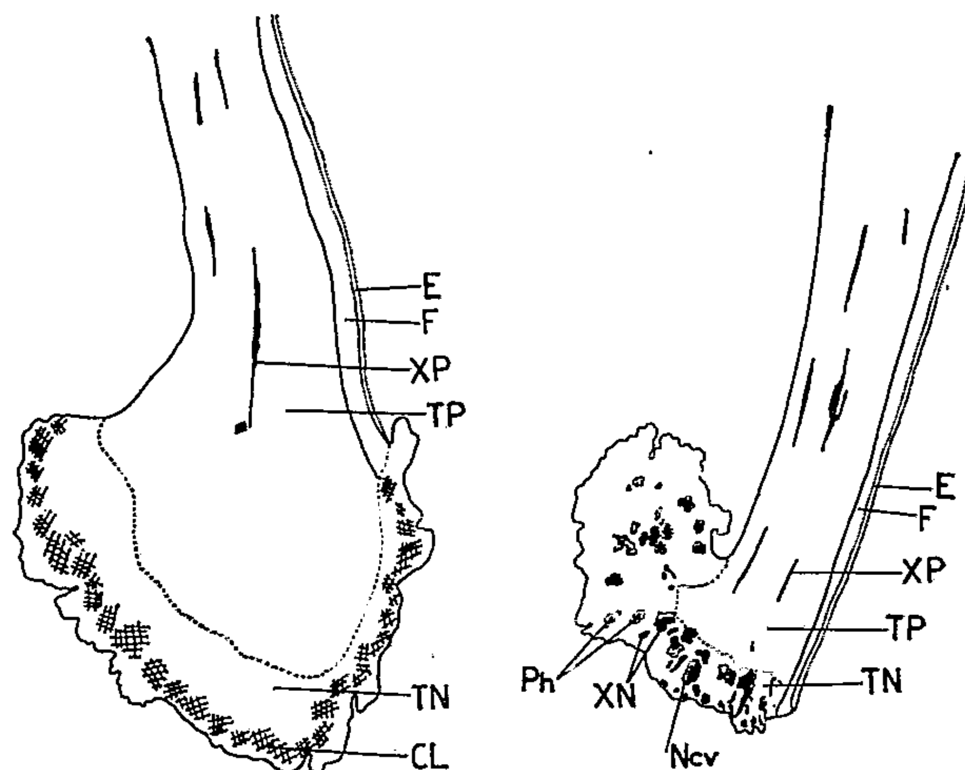


Fig. 1. Fig. 4.

Fig. 1. — Structure d'un fragment de bractée d'Artichaut ayant été cultivé sur un milieu contenant de la cinétine et de l'acide indole-acétique.
TP, tissu préexistant; TN, tissu néoformé; CL, cellules lignifiées; E, épiderme; F, fibres; XP, xylème préexistant.

Fig. 4. — Néoformations produites par un fragment de bractée d'Artichaut sous l'action du 2.4-D associé au lait de Coco.
E, épiderme; F, fibres; XP, xylème préexistant; XN, xylème néoformé; TP, tissu préexistant; TN, tissu néoformé; N , nodules cribro-vasculaire; Ph, phloème.

trouvent en outre cinq ou six rangées de fibres disposées sous l'assise hypodermique. Ce parenchyme renferme de nombreux faisceaux cribro-vasculaires.

Les cultures témoins ne prolifèrent qu'à peine, les explantats produisant seulement un début de cambium diffus localisé dans leur région proximale.

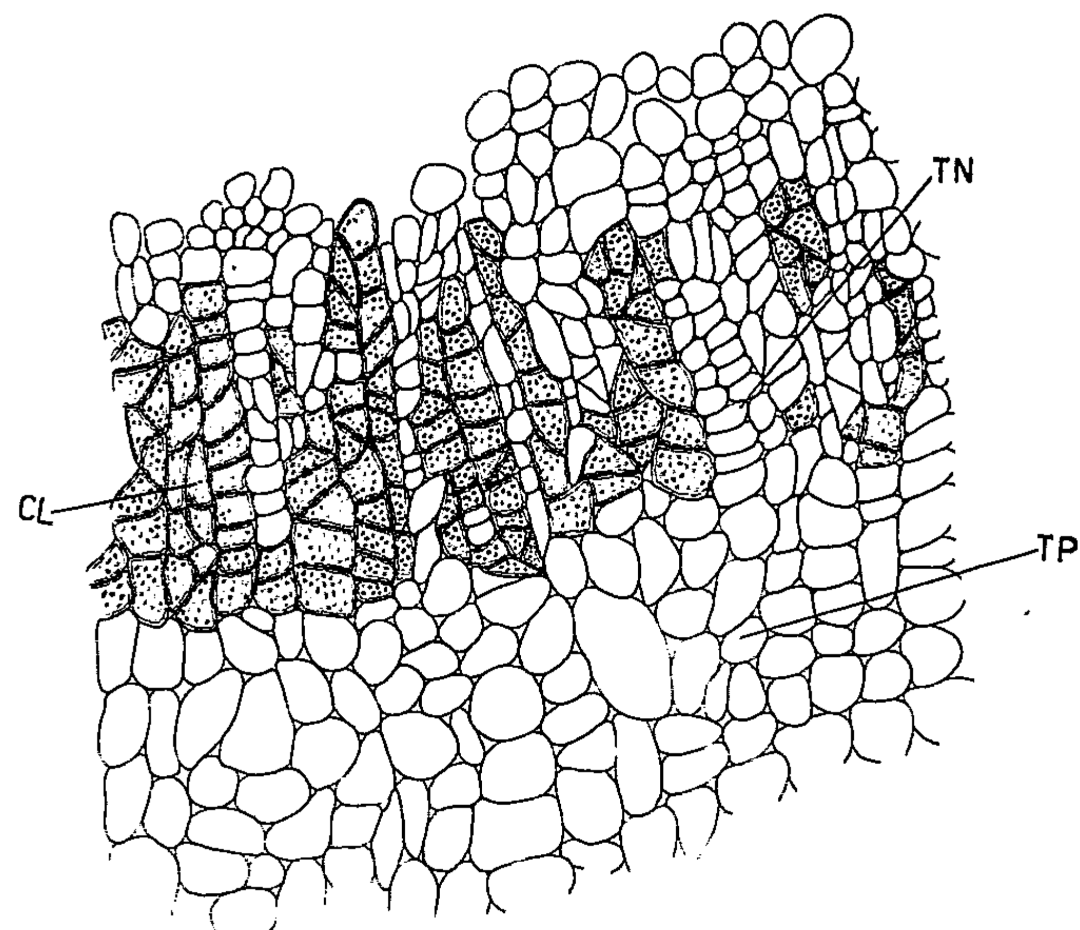


Fig. 2. — Détail de la prolifération induite par la cinétine associé de à l'acide indole-acétique.
TP, tissu préexistant; TN, tissu néoformé; CL, cellules lignifiées.

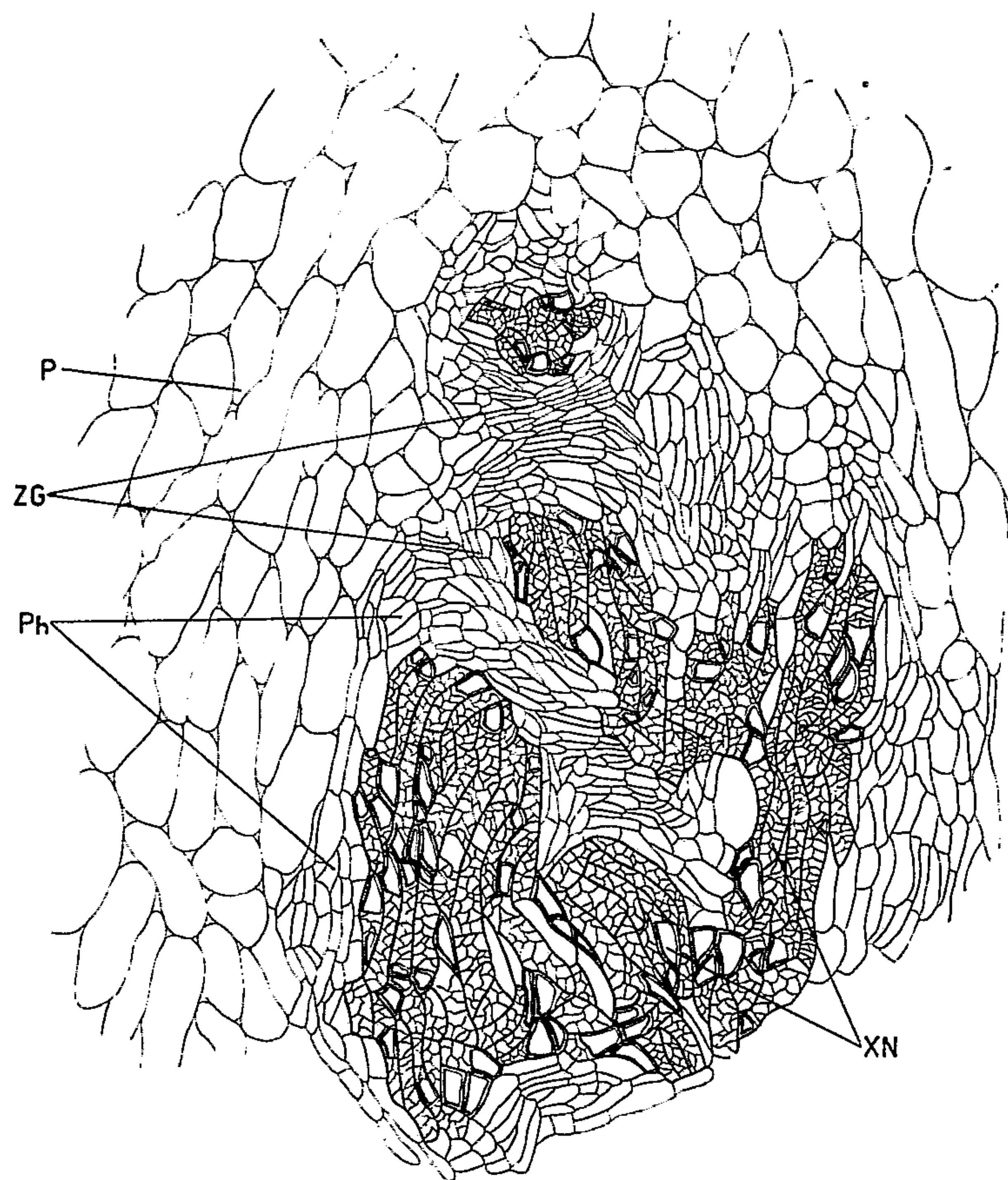


Fig. 3. — Détail d'un nodule cribro-vasculaire formé par l'action conjuguée du 2.4-D et de la cinétine, sur un fragment de bractée d'Artichaut.
P, parenchyme; ZG, zone génératrice; XN, xylème néoformé; Ph, phloème néoformé.

Si un fragment est cultivé en présence de cinétine (10^{-5} à 10^{-6}) le tissu néoformé n'a qu'un faible développement et l'on constate que certaines de ses cellules se lignifient, tandis que d'autres deviennent hyperhydriques.

L'acide indole-acétique (10^{-5} à 10^{-6}) employé seul est inactif, mais associé à la cinétine il détermine la formation d'un cal constitué d'un cambium diffus au sein duquel on observe une couche épaisse de cellules lignifiées, mais il ne s'organise pas de formations cribro-vasculaires (*fig.* 1 et 2).

En présence de 2.4-D (10^{-5} à 10^{-6}) on observe une prolifération intense aboutissant à la formation d'un cal dont les cellules périphériques tendent à devenir hyperhydriques et à se dissocier, tandis que dans les régions profondes se différencient quelques formations cribro-vasculaires ([2]).

Quand on associe la cinétine au 2.4-D, la prolifération est beaucoup plus importante. Au sein du tissu néoformé se différencient de nombreux nodules cribro-vasculaires formés d'îlots de trachéides entourés d'une zone génératrice et de phloème (*fig.* 3).

Le lait de Coco (18 %) seul est inactif, mais associé au 2.4-D il renforce l'activité de celui-ci; le cal contient alors de nombreuses formations cribro-vasculaires (*fig.* 4).

Il faut signaler aussi que dans les fragments en voie de prolifération se produisent des phénomènes de métaplasie au sein du tissu préexistant, phénomènes caractérisés par la différenciation de cellules lignifiées, sans prolifération préalable.

Enfin, la dorsiventralité naturelle des explantats s'exprime au moment du développement des néoformations par le fait que, du côté externe, à proximité des fibres, la prolifération est moins intense que sur la face interne, tandis que les différenciations cribro-vasculaires sont plus abondantes. L'association de 2.4-D et de cinétine, qui permet une prolifération très intense, réduit ces phénomènes de dorsiventralité.

En résumé, on peut dire que la cinétine employée seule détermine la formation d'un cambium diffus et la différenciation de cellules lignifiées, action qui est renforcée par l'addition d'acide indole-acétique. L'action du 2.4-D employé seul induit une abondante prolifération accompagnée d'une différenciation de formations cribro-vasculaires et d'une tendance à l'hyperhydrie. L'addition de lait de Coco au 2.4-D exalte les phénomènes de prolifération et d'organisation, tandis que l'addition de cinétine au 2.4-D augmente surtout ce dernier processus sous forme de nodules cribro-vasculaires.

(1) M. Toponi, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2439.

(2) Le 2.4-D est l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur une méthode de culture du* Peronospora tabacina *Adam au laboratoire.* Note (*) de M. **Camille Izard**, transmise par M. Pierre Dangeard.

En vue de fournir une base aux recherches à entreprendre pour lutter contre la très grave maladie cryptogamique apparue récemment en France et provoquée par *Peronospora tabacina* Adam (mildew du tabac), l'auteur préconise une méthode de culture du champignon au laboratoire sur des disques découpés dans le limbe des feuilles.

En 1959 est apparue sur le Tabac et pour la première fois en Europe, une très grave maladie cryptogamique provoquée par *Peronospora tabacina* Adam. En 1960, elle s'est étendue à la plupart des pays producteurs de tabac, causant en France des dommages considérables.

Nous avons mis au point une méthode de culture du champignon, au laboratoire, qui présente certains avantages, car elle devrait permettre notamment, d'étudier la biologie du parasite encore insuffisamment connue, d'éprouver des fongicides en précisant leur mode d'action et de rechercher enfin, des variétés résistantes ou moins sensibles. La description de cette méthode fait l'objet de la présente Note.

La source de matériel infectieux est constituée par des feuilles infectées naturellement en plein champ et apportées au laboratoire. Deux méthodes classiques sont utilisées pour l'ensemencement. Une première façon consiste à déposer quelques gouttes d'eau distillée sur la face inférieure de la feuille couverte de *conidies* qu'on détache avec une aiguille de verre pour faciliter leur mise en suspension. On peut aussi recueillir les conidies à sec, en utilisant un grattoir flexible qu'on trempe ensuite dans une goutte d'eau déposée sur le matériel qu'on se propose d'inoculer.

Étant donné l'impossibilité de travailler sur des feuilles entières qui acquièrent rapidement des dimensions importantes, nous avons utilisé des disques de limbe. La technique a été mise au point sur deux espèces sensibles, *N. glutinosa* et *N. tabacum* var. Burley. La culture des plantes à éprouver est faite sous lumière atténuée, de manière à obtenir des tissus clairs et fins. Les disques sont prélevés à l'emporte-pièce et des essais ont montré qu'un diamètre de 12 à 14 mm convient parfaitement. Les disques sont disposés en boîte de Pétri, en *position inversée*, sur trois couches de papier-filtre imprégné, sans excès, d'une solution nutritive que nous avions mise au point pour d'autres recherches. Nous indiquons ci-après la composition de ce milieu, en grammes pour 100 ml :

Tartrate double de sodium et potassium	0,500
Phosphate dispotassique	0,100
Nitrate de potassium	2,000
» cobalt	0,006
Chlorure de potassium	0,030
Sulfate de manganèse	0,001
» magnésium	0,050

En outre, de manière à maintenir une ambiance très humide, les couvercles des boîtes de Pétri contiennent deux couches de papier-filtre imbibé d'eau. L'inoculation des disques est assurée par trois gouttelettes préparées suivant l'une ou l'autre méthodes indiquées ci-dessus. Les boîtes sont laissées à une température voisine de 20° C pendant le jour, et à une température comprise entre 10 et 15° C pendant la nuit. Au cours de la journée, elles reçoivent la lumière normale du laboratoire orienté au Nord. Après 24 ou 48 h de contact, les gouttelettes tenant les conidies en suspension, sont séchées avec une fine languette de papier-filtre, et les disques sont mis *en position normale*, face inférieure contre le papier imbibé de solution nutritive.

Après quatre jours de culture, il est très facile d'observer au microscope et par transparence, le mycélium qui a envahi les tissus (*fig.* 2 et 3). La finesse des disques est telle qu'il n'est pas nécessaire de confectionner des coupes et de faire intervenir des colorations. De plus, le matériel peut être remis en culture après chaque observation. Dès ce stade, il n'est d'ailleurs pas rare de constater le jaunissement du limbe. Après six jours, le mycélium peut sortir à la périphérie du disque et être librement observé (*fig.* 4). Au même moment, les conidiophores apparaissent normalement, c'est-à-dire par les stomates ou encore sur le bord du disque (*fig.* 5). Dès le septième jour, les disques épuisés commencent à se nécroser et à se dessécher. Enfin, neuf jours après l'infection, il est possible d'observer la formation des oospores (*fig.* 6).

La méthode proposée nous paraît devoir faciliter l'étude de la croissance du parasite à l'intérieur des tissus vivants et les réactions de ces derniers.

Elle doit surtout permettre d'aborder, au laboratoire et en conditions expérimentales définies, le problème fondamental de la résistance, à tous les stades de la croissance de la plante de tabac. Enfin, elle est susceptible d'être appliquée à la recherche chimiothérapeutique.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(*Institut Expérimental des Tabacs, Bergerac.*)

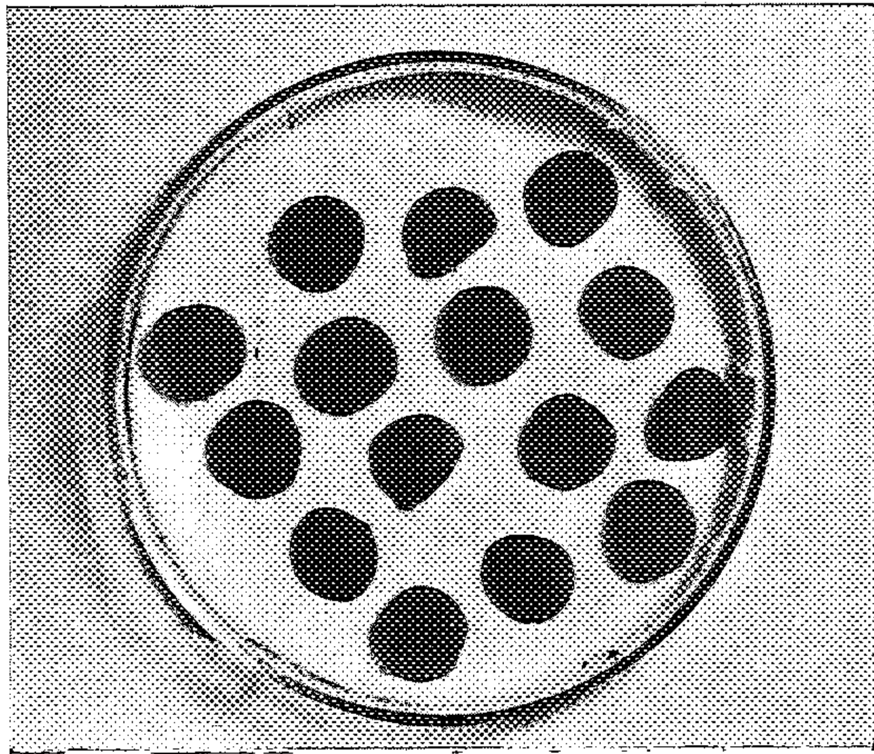


Fig. 1.

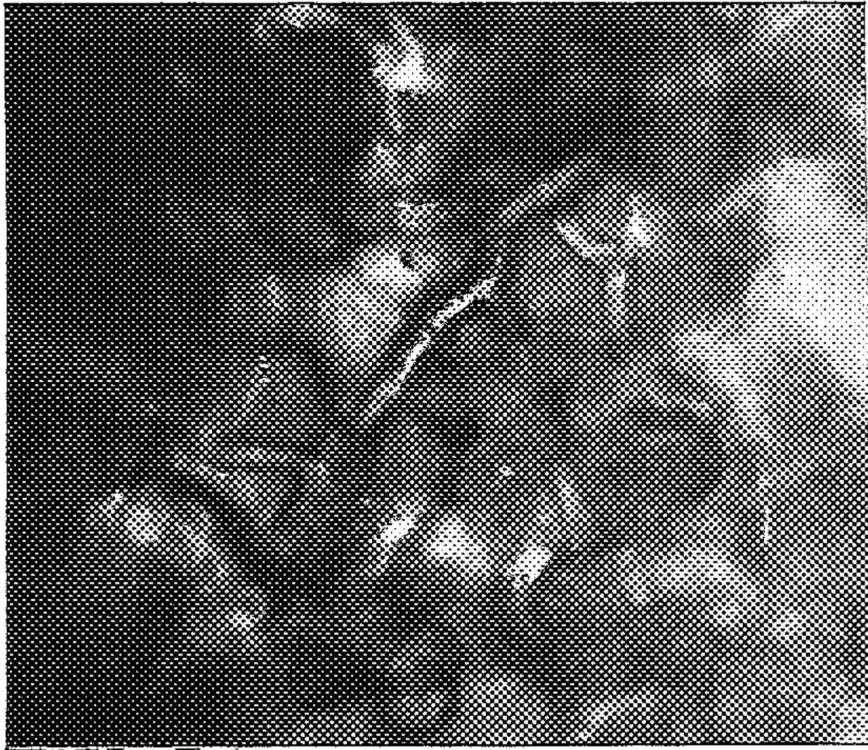


Fig. 2.

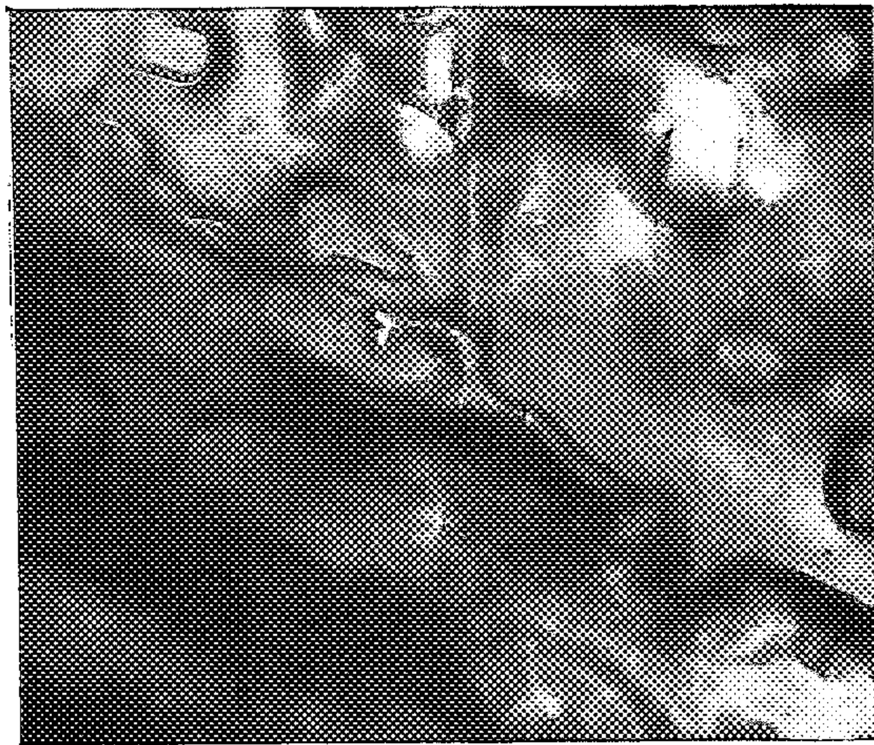


Fig. 3.



Fig. 4.

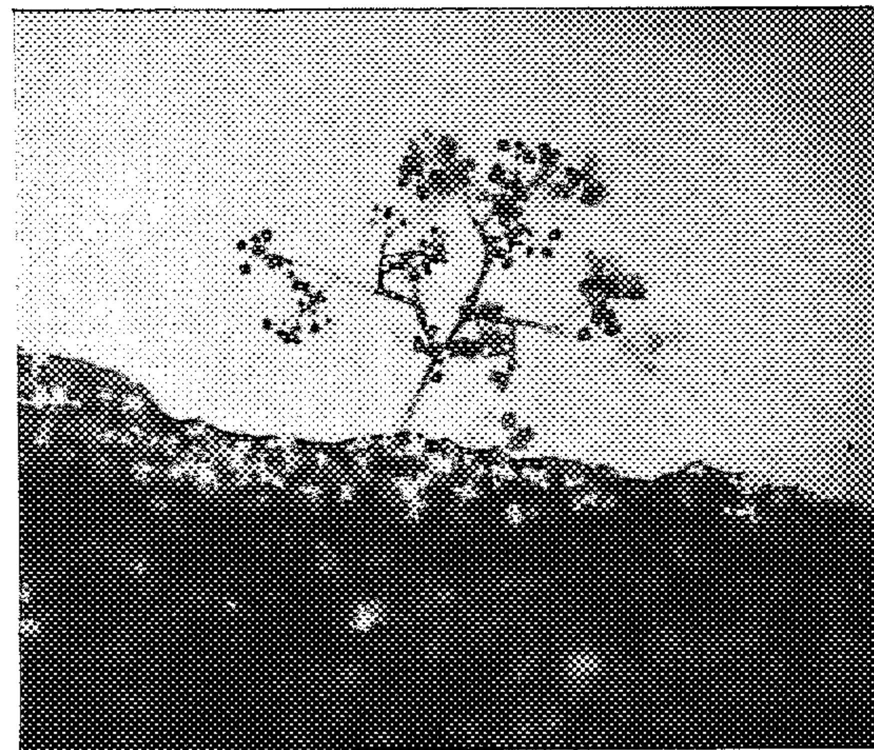


Fig. 5.



Fig. 6.

ANTHROPOLOGIE. — *De l'intérêt de considérer les angles au Nasion dans l'évaluation du prognathisme.* Note (*) de Mme **Jeanne Leschi**, présentée par M. Léon Binet.

La projection en avant de la face par rapport au crâne est donnée dans le triangle facial Prosthion-Nasion-Basion, P-N-B, par l'ouverture de l'angle en N. Celui-ci nous paraît, plutôt que l'angle en P, devoir être déterminé. L'angle en P varie avec BP et, par suite, avec l'angle en N, mais aussi avec NP. Étant donné cette dernière variation, nous nous sommes demandé si l'on pouvait considérer cet angle comme tenant compte de façon précise de la hauteur faciale.

L'angle en P ne varie pas en fonction de l'angle en N par variation inverse des diamètres NP et PB puisque ces derniers sont liés aux variations de l'angle en P, $\widehat{NPB}$, suivant un même sens ([1]). Nous n'avons pas passage de P en P^1 ou P^2 mais tendance dans le sens $P.P^3$ (*fig.* 1). Cependant, à l'intérieur de cette tendance générale, des variations différentes de NP ou PB peuvent entraîner des variations de l'angle P donnant des mêmes valeurs : soit P^4 et P^5 (*fig.* 2). De ces variations, il suit que la corrélation entre les angles $\widehat{PNB}$ et $\widehat{NPB}$ est moins forte, bien qu'élevée, qu'elle le serait si l'angle en P tenait compte de la hauteur de façon précise et caractérisée. L'angle du profil suivant le plan de Francfort, soit $\widehat{Fr}$, est, par contre, lié à l'angle $\widehat{PNB}$ par un coefficient très élevé.

L'étude du triangle Prosthion-Nasion-porion, P-N-p, donne des résultats comparables. Dans ce cas, les variations dues à la position du Basion sont éliminées.

	Hommes.			Femmes.	
Angles.	Blancs (50).	Noirs I (64).	Noirs II (28).	Noirs I (42).	Noirs II (17).
$\widehat{NPB}$........	72,7 ± 0,7	70,2 ± 0,4	71,0 ± 0,7	71,2 ± 0,5	72,3 ± 1,0
$\widehat{PNB}$........	65,1 ± 0,5	71,2 ± 0,4	71,4 ± 0,5	70,9 ± 0,6	69,4 ± 0,8
$\widehat{NPp}$........	62,4 ± 0,4	58,0 ± 0,4	59,1 ± 0,5	59,5 ± 0,5	60,3 ± 0,8
$\widehat{PNp}$........	75,1 ± 0,5	82,6 ± 0,5	83,6 ± 0,5	80,6 ± 0,5	81,6 ± 0,8
$\widehat{Fr}$..........	86,8 ± 0,4	80,1 ± 0,4	80,6 ± 0,5	81,1 ± 0,6	80,2 ± 0,8
r.					
$\widehat{NPB}/\widehat{PNB}$...	−0,572	−0,694	−0,631 (M = 0,681)	−0,574	−0,654 (M = 0,598)
$\widehat{NPp}/\widehat{PNp}$...	−0,477	−0,664	−0,650 (M = 0,658)	−0,645	−0,621 (M = 0,641)
$\widehat{PNB}/\widehat{Fr}$.....	−0,673	−0,831	−0,835 (M = 0,830)	−0,893	−0,944 (M = 0,910)
$\widehat{PNp}/\widehat{Fr}$.....	−0,826	−0,921	−.,834 (M = 0,901)	−0,858	−0,885 (M = 0,867)

Des crânes de Blancs (collection du laboratoire Broca) et des crânes de Noirs soudanais (collection du Musée de l'Homme et de l'Institut Français de Dakar) ont été examinés. Sans analyser ici les possibilités de différences

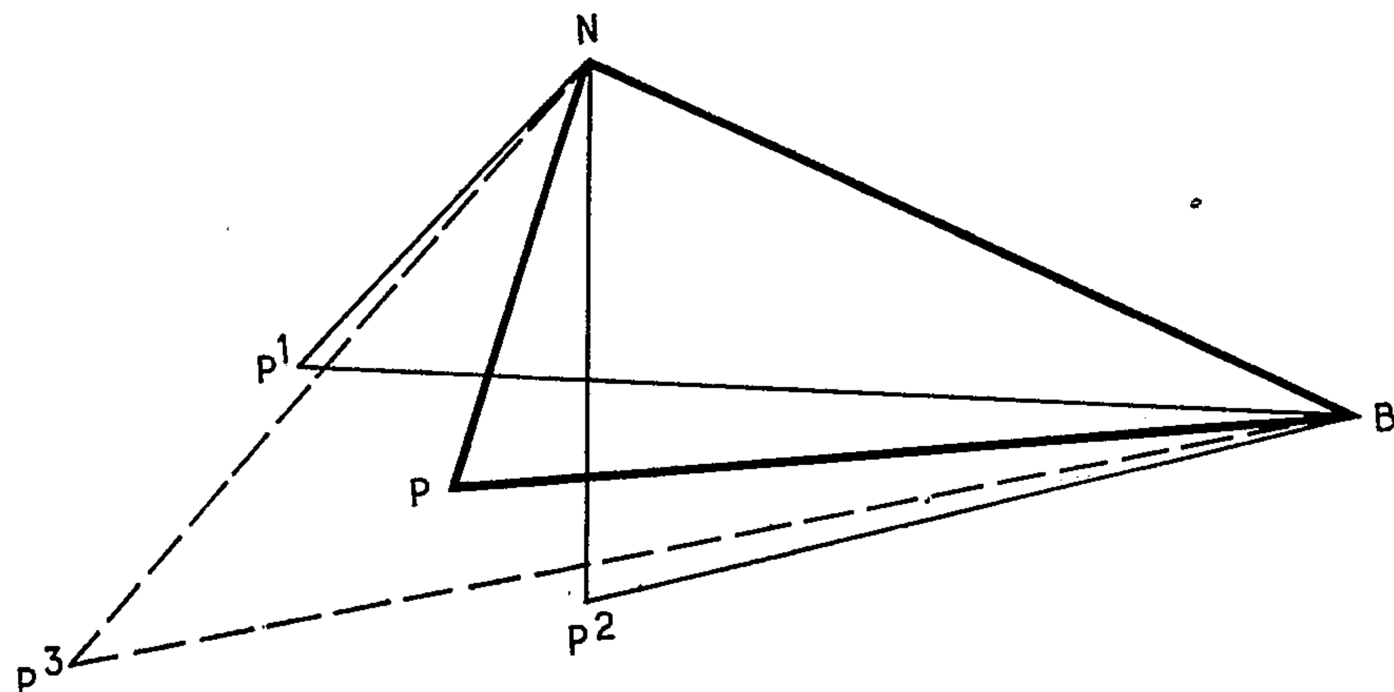


Fig. 1.

raciales, nous notons dans tous les groupes la même tendance. La moyenne des coefficients de corrélation, *r*, est donnée pour les Noirs qui sont de même souche : 92 hommes et 59 femmes.

Ces résultats montrent qu'il faut, au moins dans l'espèce humaine, distinguer le prognathisme proprement dit et la hauteur faciale, éléments

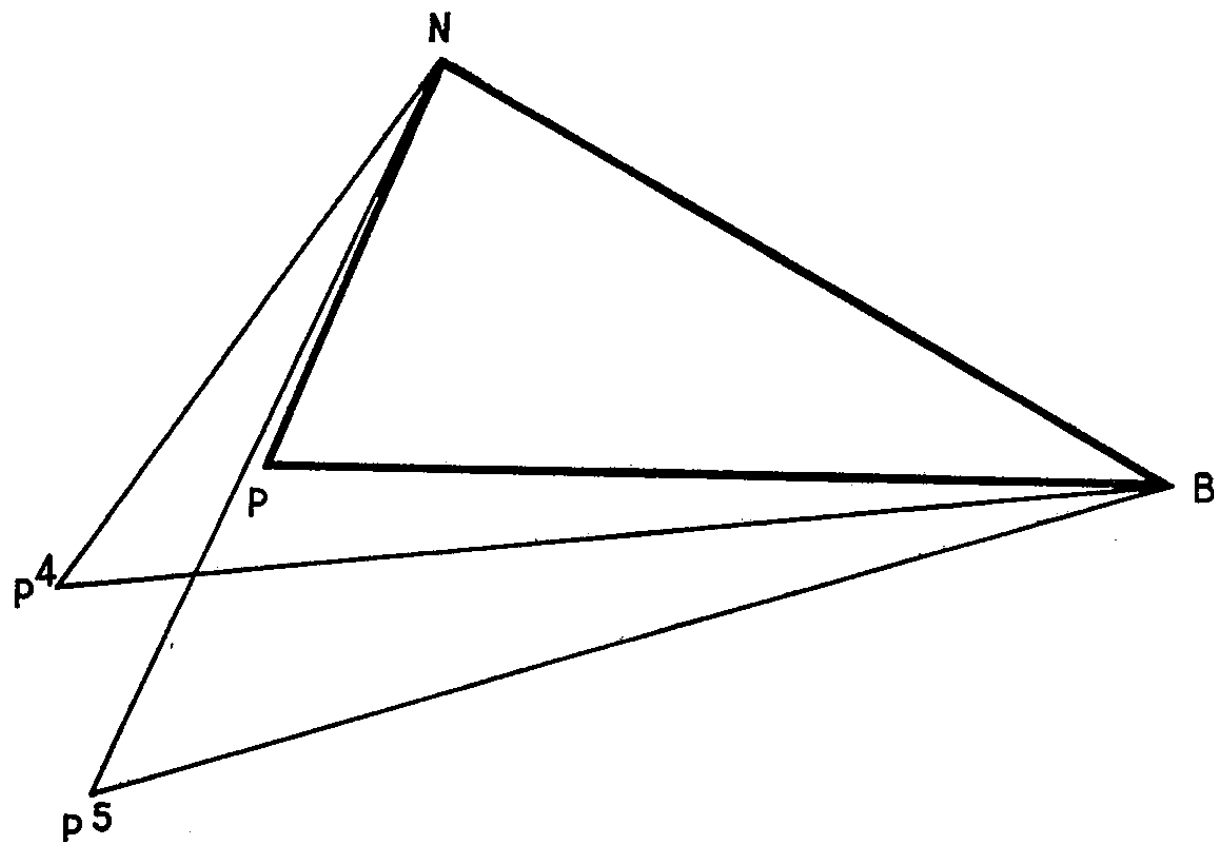


Fig. 2.

de variation qui interfèrent sans qu'on puisse connaître par la seule mesure de l'angle en P, le sens de cette interférence. La référence à l'angle $\widehat{Fr}$, bien que celui-ci ne constitue pas le triangle facial, montre l'intérêt d'un plan stable déterminé. Ce plan peut être NB ou Np, tous deux étant des limites de régions anatomiques et ne faisant pas appel à une orientation préalable du crâne. De plus c'est par les angles au Nasion que sont mises de façon

la plus évidente les différences entre les groupes. Enfin, l'angle $\widehat{pNP}$ peut avoir son correspondant sur le vivant.

Nous pouvons dire que les angles en N précisent ce qu'on entend par prognathisme alors que les angles en P, tout en donnant une idée globale du développement des diamètres NP et BP, unit ces derniers dans des variations dont la résultante ne vaut que dans la mesure où l'on remonte aux éléments eux-mêmes qui ont servi à l'établir.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) J. Leschi, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 431.

PROTISTOLOGIE. — *Sur l'adhérence du flagelle récurrent et sur l'axostyle de* Trichomonas lacertæ (*Prowazek*) (*Zooflagellé trichomonadidæ*). Note (*) de M. **Louis Joyon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Trichomonas lacertæ est un Flagellé qui possède quatre flagelles, trois antérieurs libres, et, un postérieur récurrent, adhérent au corps. Au niveau du complexe cinétosomien qui leur donne naissance s'insèrent également l'axostyle, la côte et le parabasal; le noyau est antérieur.

Les flagelles adhérents sont fréquents chez les Flagellés. Ils occupent une place fixe à la surface du cytoplasme et l'on a cru qu'ils étaient intracellulaires. En fait, les études réalisées jusqu'alors, au microscope électronique, montrent au contraire qu'ils sont toujours extracellulaires et enveloppés d'une gaine cytoplasmique propre.

Chez les Trypanosomidés [1] et certains Bodonidés [2], il ne semble exister aucune différenciation cellulaire de surface qui permette d'expliquer mécaniquement la fixité spatiale de l'organite. Chez *Tritrichomonas muris*, E. Anderson et H. W. Beams ne mentionnent aucune modification périphérique. Par contre, chez les Pyrsonymphines [4], il existe une double coaptation, gouttière et engrenage, entre la cellule et les flagelles récurrents, démontrée par P.-P. Grassé, en 1956.

Chez *Trichomonas lacertæ*, le flagelle récurrent est, à l'inverse de celui des Pyrsonymphines, perché sur une proéminence cellulaire. Ce « rail » cytoplasmique apparaît comme pédonculé sur les coupes (*fig.* 1). Il est, en outre, parcouru par une différenciation fibrillaire constituée par cinq rubans creux disposés perpendiculairement à la surface du Protiste (*fig.* 1). Sur l'un des côtés, il existe un ruban plus développé que les autres; celui de la face opposée est au contraire réduit, souvent représenté même par un tubule (*fig.* 1). Tous peuvent se résoudre en vésicules sur la face interne (*fig.* 1). Sur la face externe, cet ensemble forme un plateau sur lequel s'applique un cordon cytoplasmique grossièrement prismatique et enfermant le flagelle récurrent (*fig.* 1). Dans le cytoplasme qui l'accompagne, nous n'avons jamais vu d'autres formations telles qu'elles ont été décrites dans d'autres flagelles (rubans, etc.). Cet ensemble fibreux se colore sur les préparations destinées à la microscopie optique. Il nous semble d'ailleurs qu'il y a eu quelquefois confusion avec la côte; nous avons du reste retrouvé

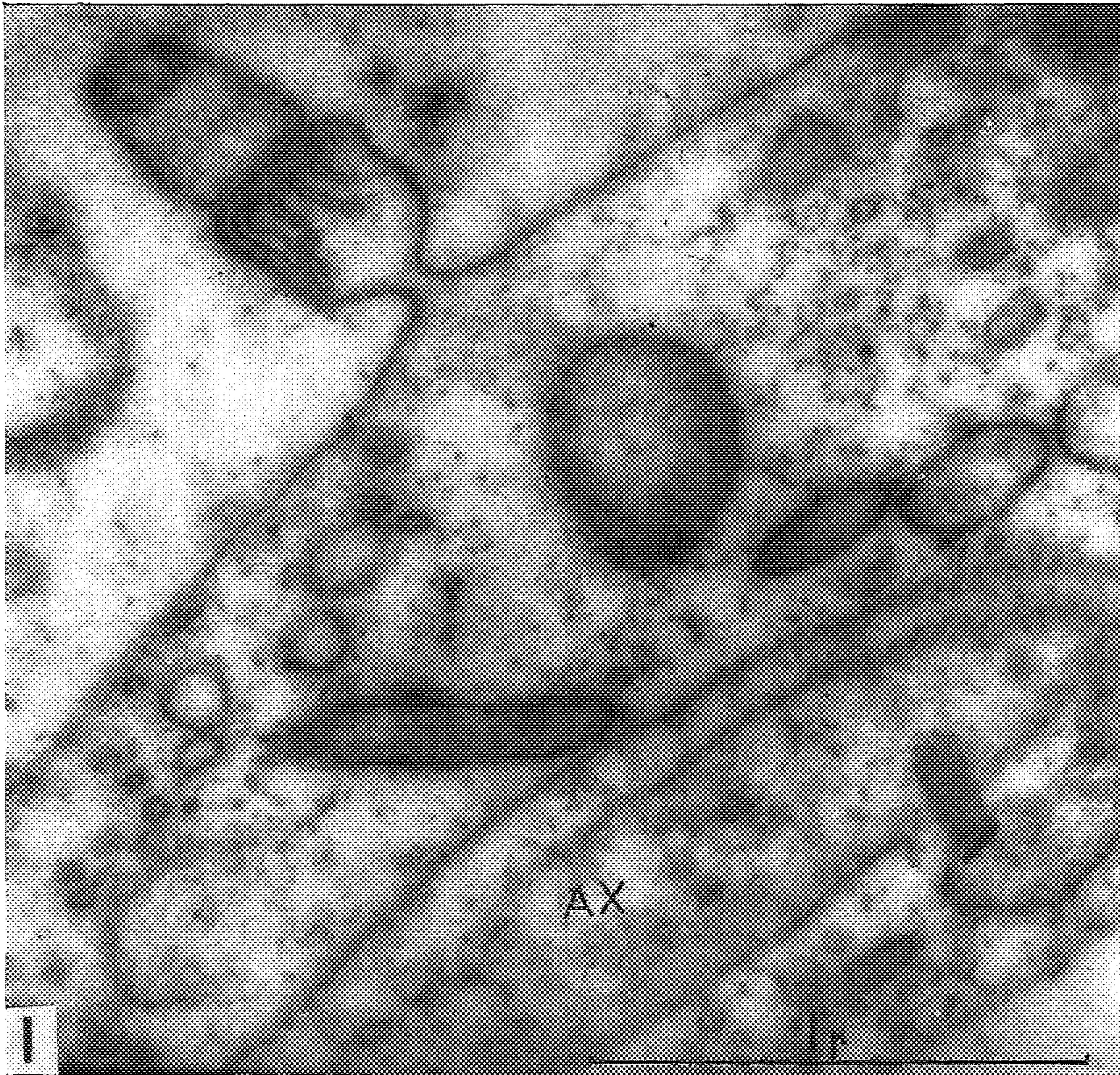
EXPLICATION DES PLANCHES.

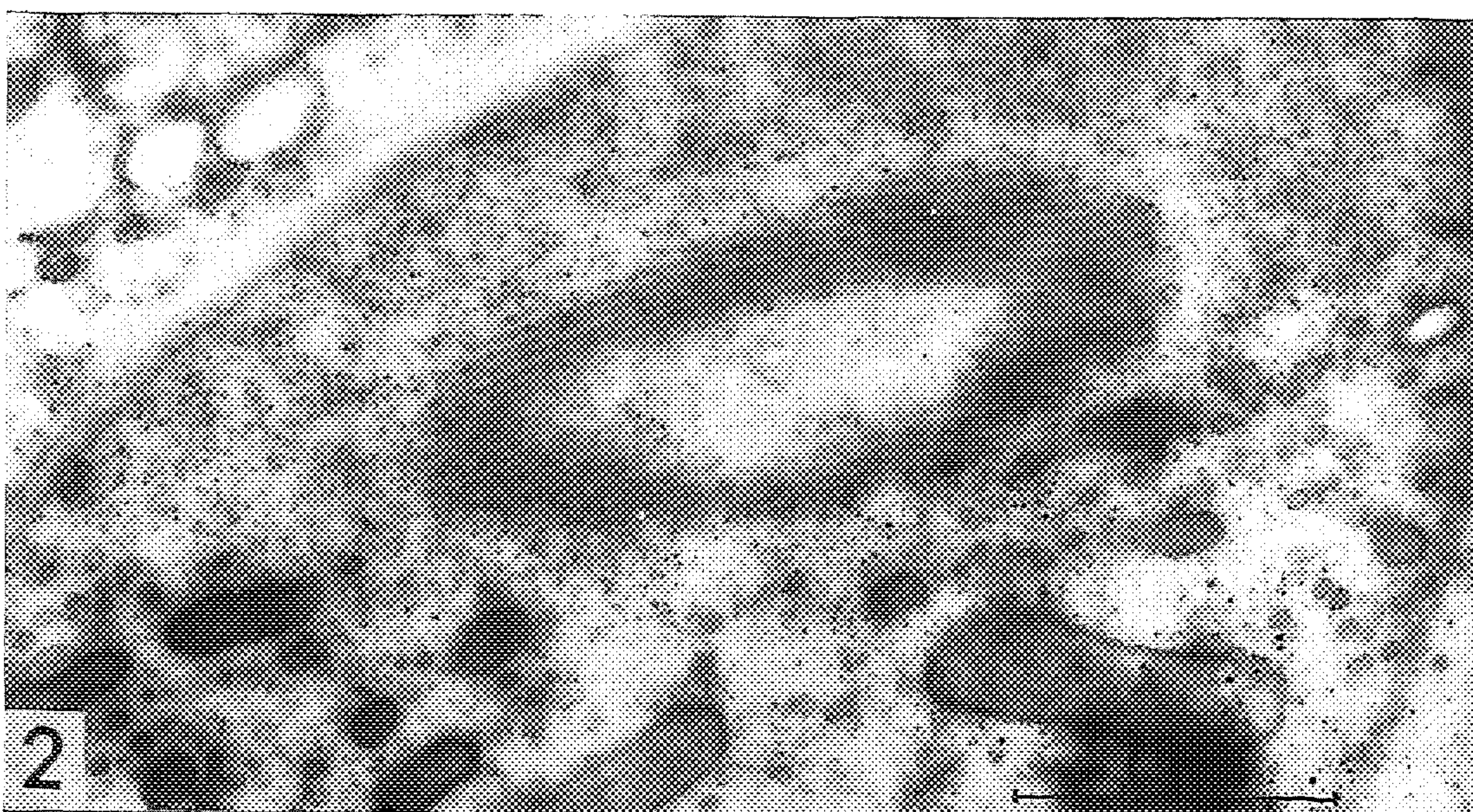
PLANCHE I.

Fig. 1. — Coupe transversale de la « membrane ondulante ». A l'extérieur, le cytoplasme récurrent et le flagelle; cet ensemble repose sur le « rail » cytoplasmique avec son armature fibreuse caractéristique. Dans le cytoplasme de l'individu, on voit l'axostyle (AX) bordé de fibres tubulaires coupées sous différentes incidences; noter la présence d'un feuillet interne dans cet organite. (G × 65 000.)

Fig. 2. — Coupe tangente à la surface axostylaire montrant les fibres tubulaires parallèles entre elles et sans contacts transversaux. (G × 32 000.)

M. Louis Joyon.






G
GE
3
1 µ

PLANCHE II.

Fig. 3. — Coupe au niveau du *capitulum*. L'axostyle volumineux enferme de nombreux grains endoaxostylaires (GE) et l'appareil de Golgi (G). Les fibrilles périphériques sont coupées sous de nombreuses incidences; vers le bas du cliché, on voit des coupes transversales (flèche). (G × 18 000.)

cet organite avec sa périodicité caractéristique telle qu'elle a été établie par E. Anderson et H. W. Beams, sur *Tritrichomonas muris* ([3]).

Il est vraisemblable que ce « rail » cytoplasmique suit les mouvements du flagelle récurrent et que cette association fonctionnelle représente la membrane ondulante. Si une telle structure nous permet de comprendre l'étroite fixité spatiale du flagelle récurrent, elle n'explique pas mécaniquement pourquoi il y reste perché au cours de ses mouvements. Faute d'une explication mécanique, nous pouvons penser, soit à l'existence d'échanges physiques ou chimiques, au niveau de la zone de contact, ce qui expliquerait son caractère fortement différencié, sinon à la présence d'une sécrétion collante non mise en évidence par la technique utilisée, mais qui serait sécrétée par la zone externe du « rail ».

L'axostyle est un tube creux, effilé dans sa région postérieure, élargi en amphore (*capitulum*) dans sa région antérieure. Il enchasse alors en partie le noyau, l'appareil de Golgi, le complexe centrosomien. A ce niveau élargi, il peut alors occuper plus de la moitié de la masse cellulaire (*fig.* 3). Il est formé d'une enveloppe de fibres tubulaires parallèles entre elles et sans contacts transversaux (*fig.* 2). Elles correspondent apparemment au feuillet enveloppant de l'axostyle beaucoup plus complexe des Pyrsonymphines ([4]). Quelquefois, sans doute par adjonction de nouvelles fibres, le tube se fend en partie; les deux lèvres peuvent alors glisser l'une sur l'autre et donner naissance à un feuillet interne spiralé, toujours peu développé (*fig.* 1). Cet axostyle enferme des grains chromophiles décrits en microscopie optique sous le nom de grains endoaxostylaires. Le microscope électronique montre qu'ils sont enveloppés d'une membrane double et enferment de très fins tubules peu osmiophiles. Cette structure rappelle celle du chondriome normal qui est également très difficile à résoudre. En plus de ces grains nombreux et constants, on trouve beaucoup plus rarement des feuillets ergastoplasmiques riches en grains de Palade. Peut-être s'agit-il d'organites englobés au cours de la réorganisation axostylaire post-mitotique. On sait, en effet, qu'au cours de la division, l'axostyle, se résorbe et qu'il se réorganise dans les individus fils, à partir de la région cinétosomienne.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) E. ANDERSON, L. H. SAXE et H. W. BEAMS, *J. Parasitol.*, 42, 1956, p. 11-16.
(2) CH. K. PYNE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1912.
(3) E. ANDERSON et H. W. BEAMS, *J. Morph.*, 104, n° 2, 1960, p. 205-219.
(4) P.-P. GRASSÉ, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 595-611.

(Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand et Laboratoire de Microscopie Électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.)

CYTOLOGIE. — *Structure des noyaux dans les cellules salivaires de la larve d'Abeille (Insecte Hyménoptère).* Note (*) de Mme **Jacqueline Pochon-Masson**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le noyau, très volumineux et endomitotique, des cellules salivaires de la larve d'*Apis mellifica* montre un réseau serré de filaments Feulgen-positifs. Est-ce l'enchevêtrement de nombreux chromonemata, dans leur intégrale entité ? Est-ce un réseau de chromatine provoqué par un artefact de fixation ? Sur chaque filament se trouvent des grains Feulgen-positifs que nous sommes tentée d'appeler chromomères. Plus disséminés et nombreux (150 en moyenne dans un noyau de 25 à 30 μ de diamètre) des nucléoles sphériques semblent plus ou moins encerclés de minuscules grains d'acide désoxyribonucléique.

De plus, dans les cellules en grande activité métabolique, où le cytoplasme est riche en ergastoplasme, où le noyau est volumineux et possède des nucléoles nombreux, nous observons un corps de grande taille, bien structuré, fibrillaire. Le plus souvent ovoïde, il peut s'allonger en fuseau; ses sections transversales sont circulaires. Dans certains noyaux, nous observons deux sections qui appartiennent, semble-t-il, à une même inclusion; certains des corps en question sont passablement arqués, ce qui explique qu'ils soient coupés à deux niveaux différents.

L'hématoxyline les colore difficilement; ils se décolorent en 30 s dans une solution d'alun de fer à 1 % après un séjour de 24 h dans l'hématoxyline. Ces corps sont Feulgen-positifs et non pyroninophiles; après la coloration de Mann ils sont teintés en bleu très faible, mais ils prennent fortement le ponceau de xylidine acétifié, colorant plasmatique. Nous avons pu démasquer leurs lipides liés par le noir Soudan après oxydation permanganique et leurs groupements sulhydriles après réduction des ponts disulfures par le sulfure d'ammonium grâce à la réaction de Schmorl et

EXPLICATION DES PLANCHES.

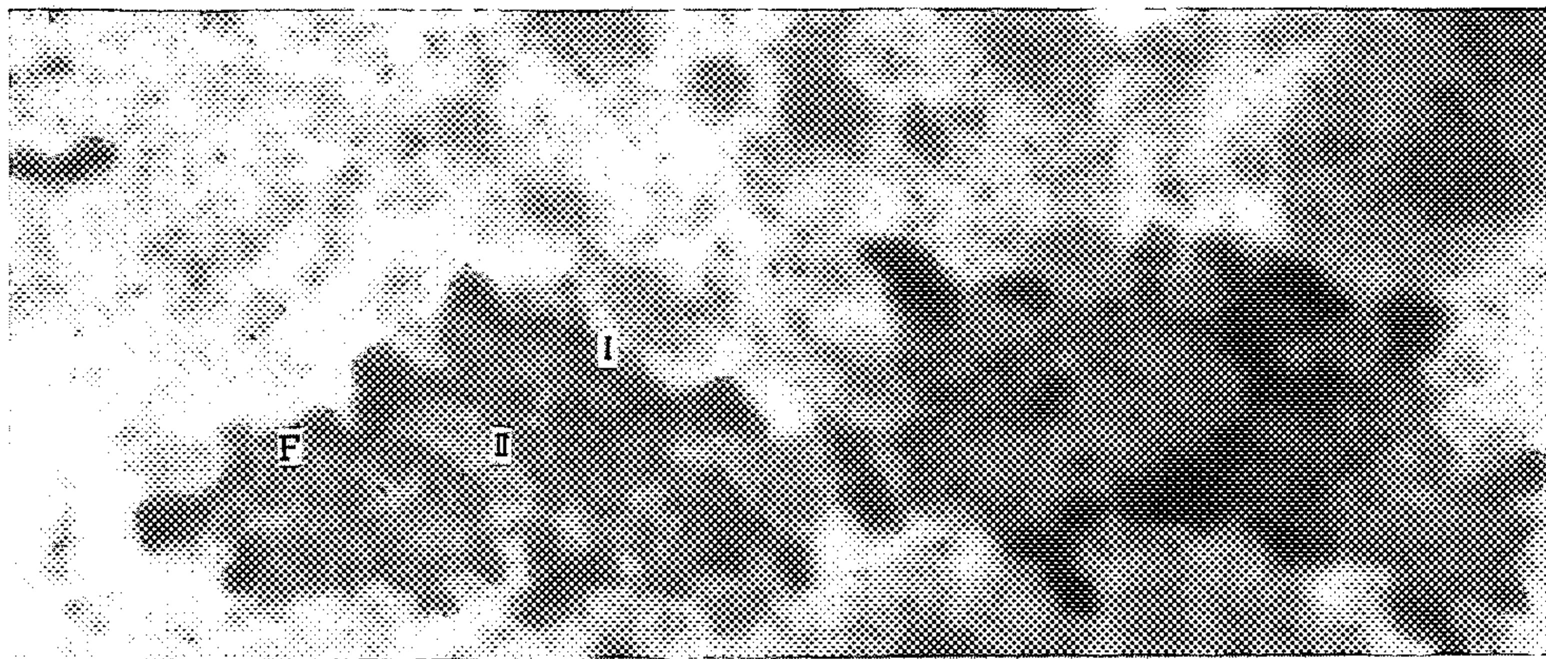
Larve d'*Apis mellifica*. Fixation par le fixateur Grassé, excepté pour la figure 1 où le fixateur à l'acide osmique tamponné selon Palade est employé.

Planche I.

Fig. 1. — Coupe longitudinale d'un peloton nucléolaire. Le filament (F) fortement osmiophile présente deux spiralisations; la première (I) intéresse l'ensemble de l'organite, la deuxième (II) le filament lui-même. Au sein de la grande spirale, une substance plus opaque aux électrons que le suc nucléaire et pyroninophile en microscopie optique. (G × 20 500.)

Fig. 2. — Coupe oblique, presque transversale de l'inclusion fibrillaire, qui montre le « tissage » des filaments (S). (R) : lieu où le filament est en continuité avec les autres filaments (C) Feulgen-positifs du noyau. (ST) : section transversale d'un filament; (N) : un nucléole vrai. (G × 19 000.)

PLANCHE I.



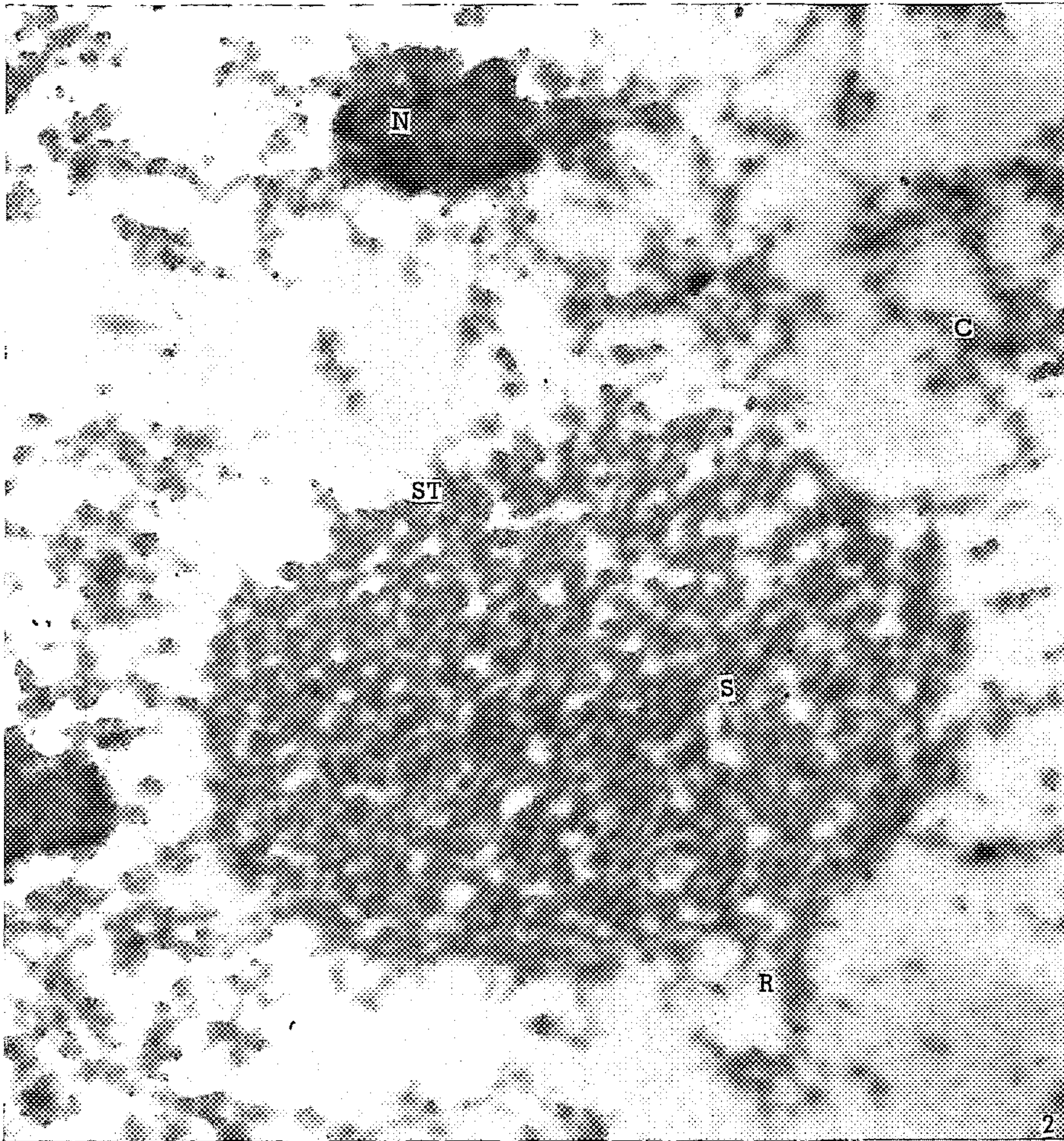
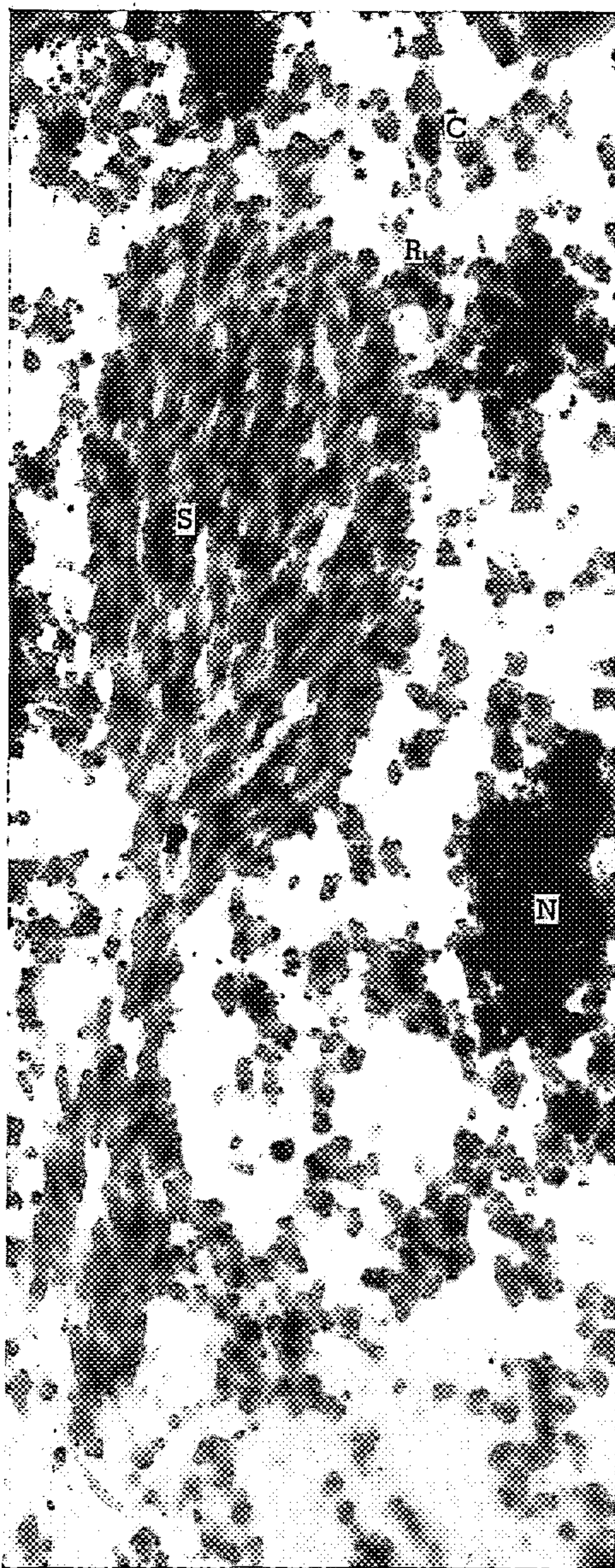


PLANCHE II.



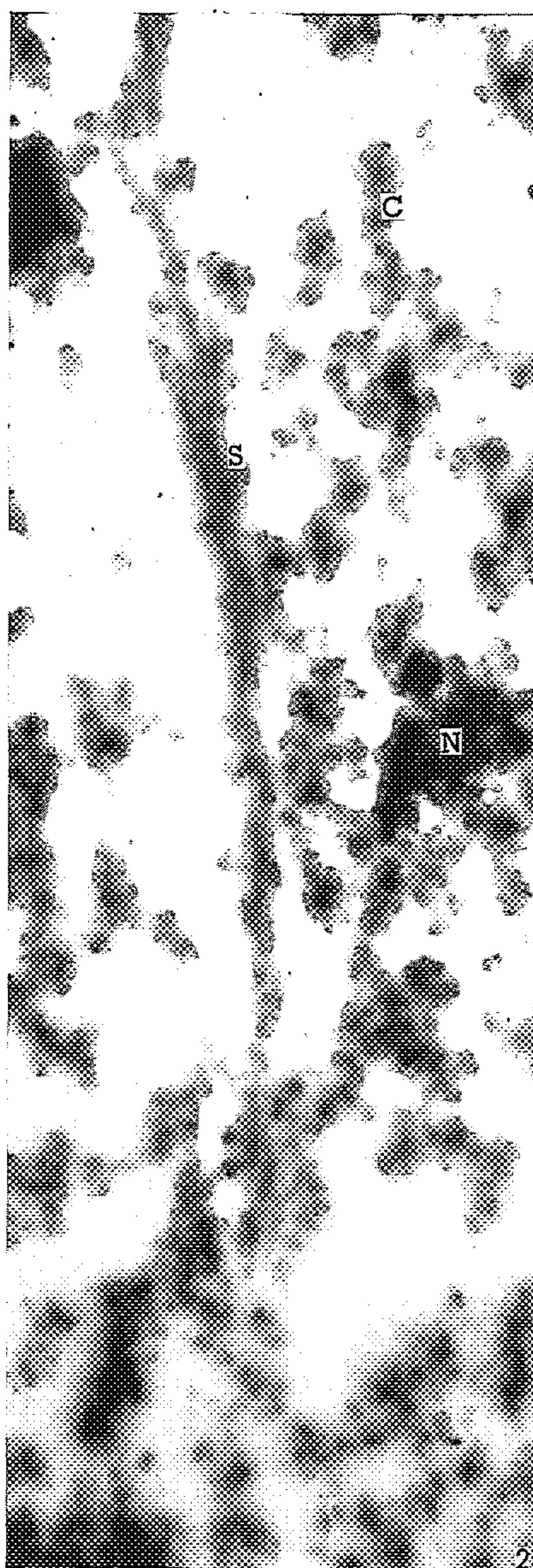
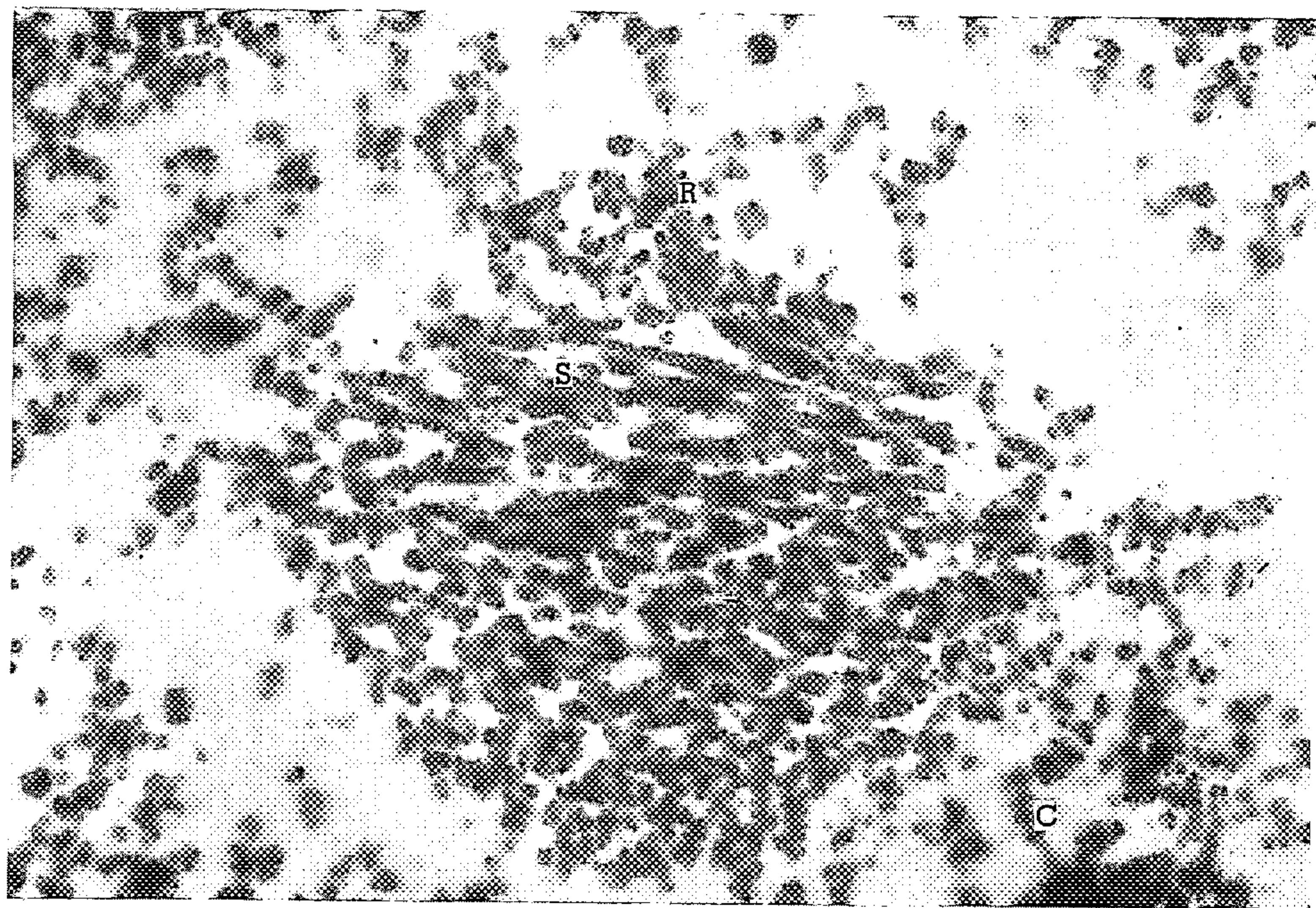


PLANCHE III.



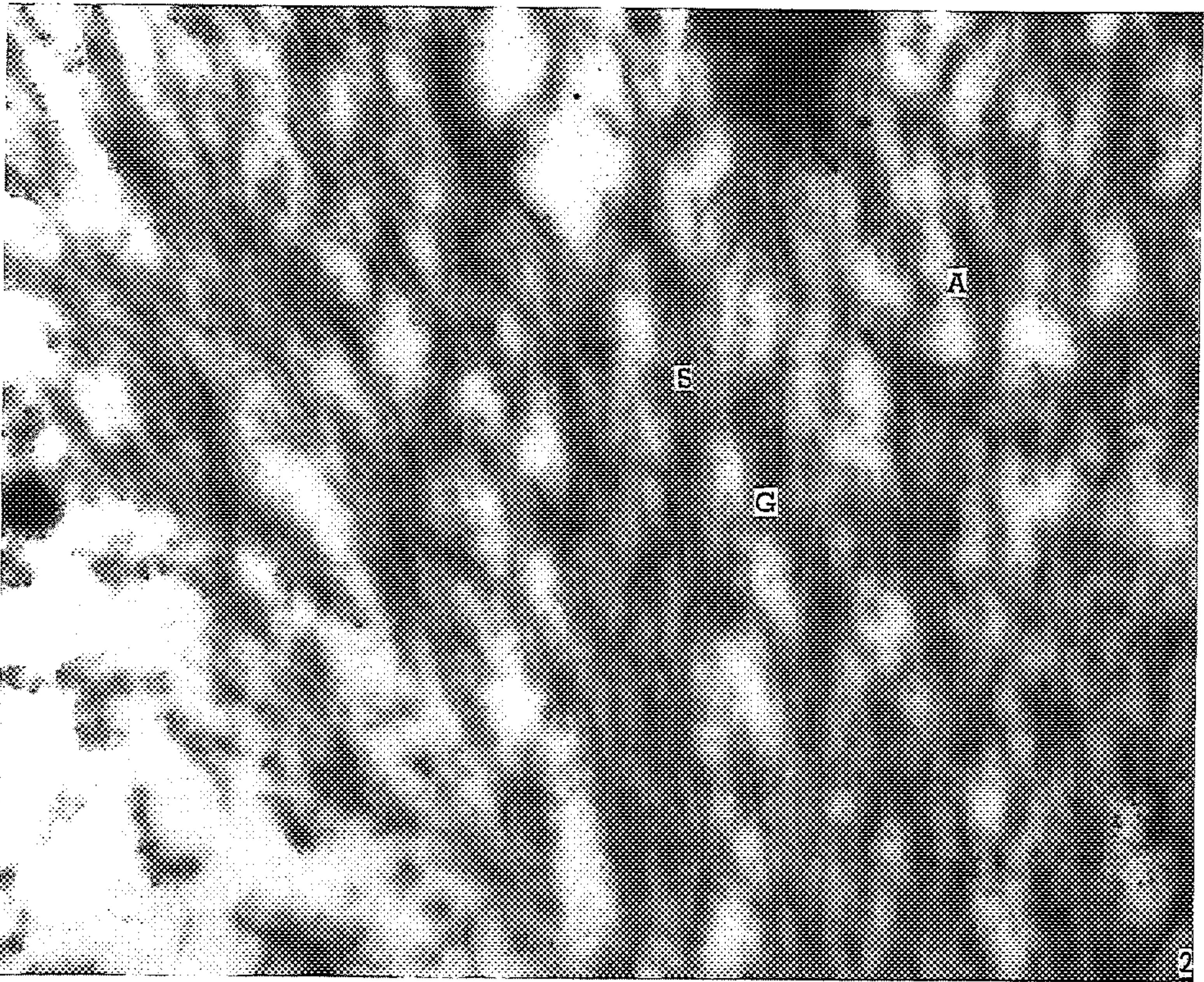


PLANCHE II.

Fig. 1. — Coupe dans un plan plus parallèle à celui du grand axe du fuseau légèrement recourbé. Le chemin des filaments (S) suivent deux directions légèrement divergentes et ont des rapports (R) avec les filaments (C) disséminés dans le suc nucléaire. Présence de quelques nucléoles (N). (G × 15 000.)

Fig. 2. — Coupe tangentielle du fuseau dans un plan parallèle à celui du grand axe. A côté d'un nucléole (N) et des filaments (C) mal définis du noyau, nous pouvons suivre quelques filaments (S) de l'inclusion sur plusieurs microns. (G × 19 000.)

PLANCHE III.

Fig. 1. — On peut observer sur la même section des filaments (S) en coupe longitudinale et oblique, ainsi que les points de rencontre (R) avec les autres filaments nucléaires (C). (G × 19 000.)

Fig. 2. — Un fort grossissement des filaments (S) de l'inclusion; on observe aisément leur répartition en faisceaux et leurs nœuds de croisement (G) entourés d'espaces libres, ainsi que leurs directions respectives. En (A), la spiralisation du filament lui-même est particulièrement nette. (G × 37 500.)

à celle du néotétrazolium, alors que les nucléoles sphériques restent négatifs après ces traitements.

Cette structure fibrillaire protéolipidique, riche en ponts disulfures, dépourvue d'acides nucléiques (d'après les résultats fournis par la microscopie optique) supporte bien les traitements de la microscopie électronique.

Les sections des nucléoles sont de l'ordre de 1 μ, celles des masses fibrillaires de plusieurs microns. Nous avons observé jusqu'à plus d'une dizaine de microns pour le grand axe et environ 3 μ pour le petit axe. La coupe longitudinale montre une série de filaments situés côte à côte et groupés en faisceaux. En certains points, les filaments voisins divergent d'un petit angle; ainsi les filaments d'un faisceau pénètrent-ils dans un autre. Cette organisation évoque un « quadrillage » ou un « tissage » de filaments plus ou moins courbes et fasciculés avec ses nœuds ou centres de croisement et ses espaces libres. La coupe transversale donne un aspect de mailles lâches, un réseau de courbes peu accentuées. Les filaments eux-mêmes semblent être spiralisés et présentent une épaisseur de 150 Å environ. Ils apparaissent appariés à certains niveaux; en fait, ils suivent leur propre chemin.

Les filaments chromosomiques, répartis dans le suc nucléaire, bien que difficiles à définir en raison d'un aspect empâté (quelquefois ils apparaissent spiralés), semblent se continuer avec ceux de l'inclusion. Ces points de rencontre sont situés sur toute la surface du corps malgré une direction générale des filaments selon le grand axe; en raison de l'épaisseur des coupes, nous n'en voyons que quelques-uns sur une micrographie.

En microscopie électronique, les nucléoles ne sont pas des sphères homogènes, mais des pelotons d'un filament devenu irrégulier, très large, très osmiophile [1]. Au cœur de ce peloton, on constate la présence d'une substance, qui en microscopie optique prend les colorants de l'acide ribo-

nucléique. Le filament nucléolaire lui-même spiralé (dans le cas où nous avons pu saisir cette spiralisation : diamètre du filament 400 Å, le pas de l'hélice 0,1 μ), décrit une large spiralisation plus irrégulière qui intéresse l'ensemble de l'organite. Un nucléole est en rapport avec plusieurs filaments chromosomiques sur nos images, mais nous ne pouvons savoir si sa formation dépend d'un ou de plusieurs chromonemata, ni si le peloton n'est constitué que d'un segment chromosomique modifié ou d'une structure indépendante : le nucléolonema dont le point d'insertion nous échappe ([2]). Nous ne savons pas non plus si un même filament chromosomique est porteur de plusieurs nucléoles.

Si le nombre chromosomique des cellules somatiques ($2n = 32$) est connu ([3]), il n'en est pas de même pour le degré de polyploïdation dans les noyaux salivaires. En fait, il varie dans un même tissu et « paraît être en corrélation étroite et rigoureuse avec l'activité sécrétoire » ([4]). Dans certaines parties de la glande salivaire, où les noyaux sont peu développés (6 à 7 μ de diamètre) on ne compte qu'une dizaine environ de nucléoles, et l'on ne rencontre pas la masse fibrillaire. Par contre, elle devient visible dans les cellules de haute activité métabolique des larves âgées de 24 h. Sa présence semble donc coïncider avec un grand nombre de nucléoles.

On peut aussi l'interpréter comme un faisceau de chromonemata; faisceau n'intéressant qu'un segment relativement court de chromonemata déroulés et même à peu près déspiralisés ([5]); et il faut aussi admettre que ces segments sont dépourvus d'acides nucléiques détectables. Tout cela est bien hypothétique; mais nous ne voyons point comment on pourrait expliquer les corps en question sans les rattacher d'une manière ou d'une autre aux chromosomes.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

([1]) W. Bernhard, *Exp. Cell. Res.*, Suppl., (6), 1958, p. 17.
([2]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3108.
([3]) W. E. Kerr, *Adv. Gen.*, (8), 1956, p. 109.
([4]) R. W. Merriam et H. Ris, *Chromosoma*, (6), 1954, p. 522.
([5]) M. J. D. White, *Animal Cytology and Evolution*, Cambridge University Press, New-York.

PHYSIOLOGIE. — *Nouvelle contribution à l'étude de la nidation de l'œuf chez la Ratte.* Note (*) de M. **Alexandre Psychoyos**, présentée par M. Robert Courrier.

L'œstrogène qui s'oppose à l'apparition des retards de nidation chez la Ratte (1), (2), (3) est, dans certains cas, indispensable à la réalisation de l'ovoimplantation (2).

L'étude du mode d'action de cette hormone ovarienne dans ce domaine est sans doute d'un intérêt primordial pour la compréhension du mécanisme même de la nidation du blastocyste.

L'œstrogène semble avoir une action directe à la fois sur l'œuf et sur l'endomètre. Jusqu'à présent, c'est son action sur ce dernier qui a fait l'objet des investigations les plus précises. Il a été ainsi démontré que l'œstrogène provoque une chute de taux de l'histamine intra-utérine (4). Une telle chute a été aussi observée 24 h avant l'ovoimplantation chez la Ratte (5).

Pour certains auteurs l'histamine est le médiateur chimique par l'intermédiaire duquel l'œstrogène manifeste certains de ses effets (6). Rappelons aussi que, pour Shelesnyak, ce même médiateur est responsable de la décidualisation endométriale (7). Pour d'autres, l'équilibre histamine-histaminase de l'endomètre semble être sous un contrôle hormonal (8), (9).

Nous pouvons nous demander alors si l'action favorable de l'œstrogène sur la nidation est due uniquement à une libération (ou activation) de l'histamine. Dans ce cas, d'autres substances, capables de provoquer la libération de ce médiateur — ou d'assurer sa présence sous forme active — devraient être aussi efficaces que l'hormone pour réaliser l'ovoimplantation.

Nos expériences ont été effectuées chez la Ratte castrée au 4e jour de la gestation et traitée à la progestérone. Dans ces conditions, chez cet animal, l'adjonction d'œstrogène est nécessaire à la nidation (2).

Les substances utilisées ont été, d'une part des histaminolibérateurs, comme le 48/80 ou la pyrathiazine (10), d'autre part, l'α-aminoguanidine, inhibiteur spécifique de l'histaminase (11).

Au tableau I figurent les résultats obtenus. On constate que, sauf l'œstradiol, aucune des substances utilisées n'a favorisé l'ovoimplantation.

Il a été signalé que la pyrathiazine, donnée par voie « systémique », provoque chez l'animal pseudogestant des déciduomes « spontanés » (7), (10), mais reste inactive chez la Ratte castrée non gestante et traitée à la progestérone (12).

La présence des blastocystes dans les cas rapportés ici n'a pas pu modifier les résultats obtenus. On sait que Courrier et Kehl avaient déjà

constaté, en 1931, que l'injection sous-cutanée d'œstrogène détermine l'apparition de gaines déciduales périvasculaires dans l'utérus du Lapin en phase lutéinique de pseudogestation alors qu'il n'a pas subi d'irritation mécanique directe ([13]). Ceci a été confirmé pour le Rat ([14]).

On peut supposer que l'œstrogène agit ainsi en assurant, en plus d'une libération éventuelle d'histamine, la réalisation d'autres conditions aussi indispensables. Une de ces conditions serait que l'hormone permettrait à l'endomètre de réagir à l'action des médiateurs du type de l'histamine, par une augmentation de sa perméabilité capillaire.

TABLEAU I.

Nombre d'animaux.	Heure du 4e jour durant laquelle la castration a eu lieu.	Traitement surajouté aux 5 mg (de progest./jour)	Nombre d'animaux avec nidations au 12e jour.
22	9h-12h	0	1
16	19h-20h	0	7
12	9h-12h	Œstradiol, 1 γ le 7e jour (*)	7
6	»	48/80, 1 μg/g du poids corporel le 7e jour (**)	0
10	»	Pyrathiazine, 20 mg le 7e jour (**)	0
10	»	α-aminoguanidine, 10 mg deux fois par jour les 5e, 6e, 7e et 8e jours (*)	1
10	»	Id. et en plus, pyrathiazine, 20 mg le 7e jour (**)	0

(*) Voie sous-cutanée. (**) Voie intrapéritonéale.

Cette augmentation de la perméabilité capillaire, que nous considérons comme la condition-clef pour la métamorphose endométriale, peut être mise en évidence à l'aide de colorants macromoléculaires comme le bleu de Geigy.

On trouvera ailleurs la technique ainsi que nos observations concernant des Rattes en phase progestative artificielle ([15]).

Au cours de la gestation, le test au bleu de Geigy devient positif — coloration bleu des régions de nidation — à partir de la 110e heure de la gestation, bien que les blastocystes soient encore libres dans l'utérus, mais privés de leur zone pellucide.

Dans une autre série d'expériences, le même test a été employé chez des animaux castrés au 4e jour de la gestation et traités à la progestérone, soit seule, soit avec en plus du 17-*b*-œstradiol en une seule fois. Suivant nos résultats (tableau II), l'œstrogène, dans les conditions étudiées, était aussi indispensable que les blastocystes pour qu'une augmentation de la perméabilité capillaire apparaisse aux points de l'endomètre où vont

s'effectuer les nidations. On remarque, en outre, que l'œstrogène, injecté le jour même ou le lendemain de l'opération, demande un temps de latence plus long pour manifester son action.

TABLEAU II.

Traitement.	Œstradiol.	Jour de la gestation durant lequel le test au bleu de Geigy a été employé. 4e.	5e.	6e.	7e.	8e.
Gestation normale.......	-	Nég. (*)	Pos.	-	-	-
Gestation normale. Ligature de l'oviducte le 2e jour...............	-	-	Nég.	Nég.	-	-
Castration le 4e jour de la gestation à 10-12h, 5 mg de progestérone par jour................	-	-	Nég.	Nég.	Nég.	Nég.
Id.....................	le 4e jour	-	Nég.	Pos.	-	-
Id.....................	le 5e jour	-	-	Sur certains Pos.	Pos.	-
Id.....................	le 6e jour	-	-	-	Pos.	-

(*) C'est seulement dans ce cas que les blastocystes recueillis possédaient leur zone pellucide.

Conclusions. — 1° Diverses substances étudiées : 48/80, pyrathiazine, α-aminoguanidine, n'ont pas pu remplacer l'action favorable de l'œstradiol pour réaliser l'ovoimplantation chez des rattes castrées au 4e jour de la gestation.

2° Dans les mêmes conditions, l'œstrogène s'est révélé indispensable à l'apparition d'une augmentation de la perméabilité capillaire de l'endomètre au niveau de la fixation du blastocyste.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) R. Courrier et M. Baclesse, *IIIe Réunion des Endocrinologistes de langue française*, 1955, p. 1.
(2) G. Mayer, *Bull. Soc. Belg. Gynéc. Obst.*, 29, 1959, p. 1.
(3) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3216.
(4) M. C. Shelesnyak, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 100, 1959, p. 739.
(5) M. C. Shelesnyak, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 100, 1959, p. 380.
(6) E. Spaziani et C. M. Szego, *Endocrinology*, 64, 1959, p. 713.
(7) M. C. Shelesnyak, *Mem. Soc. Endocr.*, 6, 1959, p. 84.
(8) A. Ahlmark et H. Swanberg, *Acta Endocr.*, 12, 1953, p. 279.
(9) R. Kapeller-Adler, *Ciba Foundation Symposium on Histamine*, 1956, p. 272.
(10) M. C. Shelesnyak et P. F. Kraicer, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2126.
(11) B. Halpern, *IIIe Congrès international d'Allergologie*, Paris, 1958, p. 392.
(12) R. Courrier et A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2486; *voir* aussi Y. Chambon, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1468.
(13) R. Courrier et R. Kehl, *C. R. Assoc. des Anatomistes*, 26e réunion; Varsovie, 1931, p. 144; *voir* aussi R. Courrier et L. Chedid, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1001.
(14) T. H. Johnson et M. C. Shelesnyak, *J. Endocrin.*, 17, 1958, p. xxi.
(15) A. Psychoyos, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1384.

(Laboratoire de Morphologie expérimentale et d'Endocrinologie Collège de France.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *L'acétylcholine comme transmetteur possible de l'inhibition synaptique chez l'Aplysie.* Note (*) de MM. **Ladislav Tauc** et **Hersch Gerschenfeld** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons déjà signalé (2) que l'état d'excitation du neurone ganglionnaire de l'Escargot est modifié par l'acétylcholine (ACh) à très faibles concentrations. Le fait frappant fut la constatation que tandis que certaines cellules étaient excitées, d'autres neurones du même ganglion étaient inhibés. Nous avons repris cette étude sur les neurones du ganglion abdominal de l'Aplysie, non seulement plus faciles à pénétrer avec des microélectrodes, mais aussi plus simples quant au nombre des afférences reçues.

Les cellules nerveuses d'*Aplysia depilans* furent préparées et pénétrées suivant la technique habituelle (3) avec deux électrodes capillaires, l'une réceptrice, l'autre permettant de changer à volonté le potentiel de membrane par passage d'un courant approprié. La préparation était constamment perfusée par de l'eau de mer, soit pure, soit additionnée de chlorure d'acétylcholine ou d'autres produits étudiés.

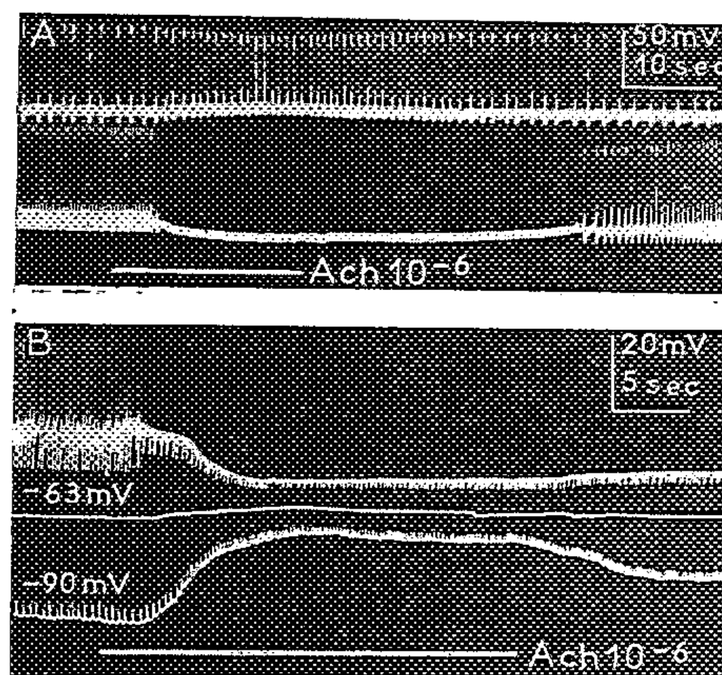


Fig. 1.

A. Enregistrements intracellulaires simultanés de la réaction de deux neurones autoactifs du ganglion abdominal de l'Aplysie à l'application d'une solution 10^{-6} de chlorure d'acétylcholine (trait horizontal). Les réponses sont caractéristiques des neurones du type D (tracé supérieur) et H (tracé inférieur).

B. Réponse du neurone du type H à l'application d'une solution 10^{-6} de chlorure d'acétylcholine à trois différents niveaux du potentiel de membrane : état autoactif normal et hyperpolarisations imposées (— 63 et — 90 mV). A côté des spikes, des potentiels post-synaptiques d'inhibition (PPSI) apparaissent spontanément. Remarquons que les PPSI, de même que la réponse membranaire à l'ACh montrent à — 90 mV leur polarité inversée, tandis qu'à — 63 mV, les PPSI aussi bien que la réponse à l'ACh ont pratiquement disparu.

Nous avons ainsi pu constater que côte à côte, dans le même ganglion, existent deux catégories de neurones qui réagissent chacune d'une façon complètement différente à l'acétylcholine. Nous les avons conventionnellement désignées comme neurones du type D et H. Le neurone D est dépolarisé par l'acétylcholine pour n'importe quel potentiel de membrane et la fréquence du « spike » d'un neurone autoactif, qui est un bon critère de l'état d'excitation, accrue. Au contraire, dans le type H, l'application d'ACh provoque une hyperpolarisation et une diminution de la

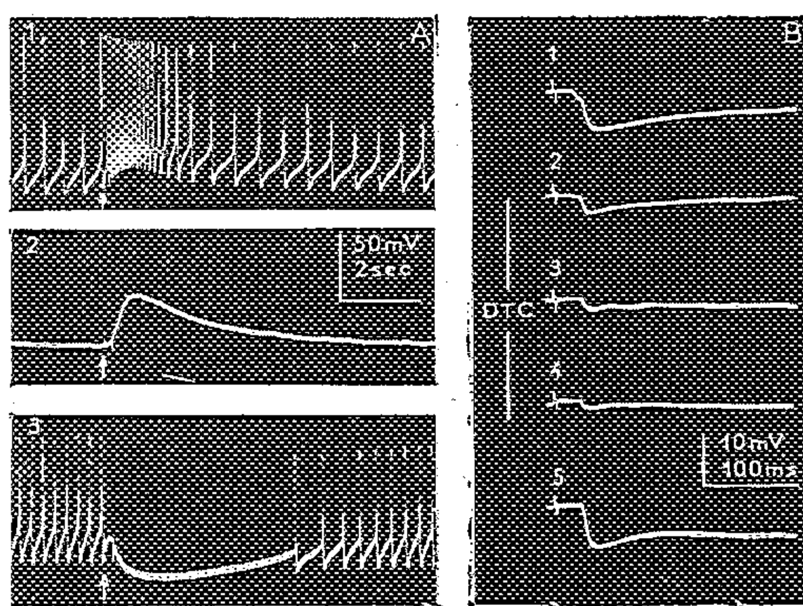


Fig. 2.

A. Réponse du neurone d'Aplysie à l'injection électrophorétique locale d'acétylcholine (flèches) sur le soma. Durée de l'injection, 200 ms. En 1, neurone autoactif du type D; en 2, le même neurone après suppression de l'activité spontanée par l'hyperpolarisation; en 3, neurone autoactif du type H.

B. Sous l'action d'une solution 10^{-4} de *d*-tubocurarine (DTC) l'amplitude du potentiel post-synaptique d'inhibition (1) provoqué par la stimulation des afférences inhibitrices diminue rapidement (2-4, respectivement après 30, 50 et 90 s). L'effet est réversible et le PPSI après 7 mn de lavage atteint de nouveau son amplitude d'origine (5).

fréquence ou même une suppression de l'autoactivité (*fig.* 1 A). Cependant dans ce dernier cas, le sens de l'effet est renversé si le potentiel de repos est augmenté par le passage de courant « entrant » (*fig.* 1 B); pour un certain potentiel de membrane, l'effet de l'ACh sur la polarisation est nul. Il est remarquable de constater que ce potentiel d'inversion est rigoureusement égal au potentiel d'inversion des post-potentiels d'inhibition (PPSI), c'est-à-dire aux environs de — 60 mV ([4]). On peut donc supposer que dans les deux cas les variations de perméabilité intéressent les mêmes ions. En plus, fait très important, seules les cellules du type H possèdent, à côté d'afférences excitatrices, des afférences inhibitrices révélées par des PPSI, jamais observés dans les neurones du type D.

Dans les neurones du type H, l'action immédiate de l'ACh peut se manifester jusqu'à une concentration de $0{,}5.10^{-12}$, tandis que le type D est moins sensible et ne répond plus aux concentrations inférieures à 10^{-10}. L'esérine renforce les effets de l'ACh sur les deux types. La carbamylcholine

s'avère plus active que l'ACh à la même concentration. Ces deux faits suggèrent la présence d'un système cholinestérasique spécifique.

Le type de réponse H ou D dépend des propriétés membranaires particulières de l'ensemble de la membrane cellulaire et non seulement de la membrane subsynaptique. En effet, l'injection électrophorétique locale d'ACh à l'aide d'une microélectrode de 3 μ de diamètre [suivant la méthode de Castillo et Katz ([5]) sur la membrane somatique], donc loin des terminaisons synaptiques ([6]) donne le même type de réponse que la perfusion (*fig.* 2 A). Cependant l'injection locale d'ACh sur la membrane axonique proche du soma et riche en terminaisons synaptiques est suivie d'un effet beaucoup plus prononcé. En aucune façon les effets opposés de l'action de l'ACh ne peuvent donc être expliqués par la mise en activité d'interneurones d'excitation ou d'inhibition.

De faibles concentrations de *d*-tubocurarine (10^{-4} à 10^{-6}), dont on sait qu'elle bloque la transmission sur les synapses cholinergiques seules, font rapidement diminuer l'amplitude des PPSI jusqu'à leur disparition complète (*fig.* 2 B). Les solutions d'hexaméthonium et de sulfate d'atropine produisent le même effet. Les potentiels post-synaptiques d'excitation ne sont pas affectés, ni l'excitabilité électrique de la membrane. En présence de *d*-tubocurarine, l'injection locale d'ACh reste sans effet dans les deux types de neurones.

Étant donné que l'acétylcholine existe dans le système nerveux de l'Aplysie ([7]) à côté d'un système cholinestérasique spécifique, et que les résultats de nos expériences sont en accord avec les critères exigés pour considérer une synapse comme cholinergique, il nous paraît très vraisemblable que chez cet animal l'acétylcholine soit le transmetteur synaptique de l'inhibition.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

([1]) Boursier du Consejo Nacional de Investigaciones Cientificas de la République Argentine.

([2]) L. Tauc et H. Gerschenfeld, *J. Physiol.*, Paris, 52, 1960, p. 236.

([3]) L. Tauc, *J. Physiol.*, Paris, 47, 1955, p. 769.

([4]) L. Tauc, *Arch. Ital. Biol.*, 96, 1958, p. 78.

([5]) J. del Castillo et B. Katz, *J. Physiol.*, London, 128, 1955, p. 157.

([6]) L. Tauc, *J. Physiol.*, London, 152, 1960, p. 36 P.

([7]) Z. M. Bacq, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 120, 1935, p. 243.

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S., Paris, et Institut de Biologie marine, Arcachon.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Métabolisme du radioiode par le fœtus de chat au voisinage du terme.* Note (*) de M. **André Vérain** et Mme **Alice Vérain-Pinoy**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude chromatographique des thyroïdes de chattes et de fœtus au voisinage du terme a permis de mettre en évidence une radioactivité spécifique plus élevée chez le fœtus que chez la mère, un métabolisme iodé semblable et sensiblement du même ordre, un rapport hormone sur iodure égal ou légèrement supérieur à l'unité sauf pour quelques individus chez qui il est nettement abaissé.

Depuis quelques années, le passage de l'iode radioactif de la mère au fœtus a intéressé le chercheur qui l'a étudié chez diverses espèces animales. Ce problème peut être abordé de maintes façons : soit par l'étude de la répartition de la radioactivité dans l'organisme fœtal, soit par l'hydrolyse et la séparation chromatographique des thyroglobulines maternelles et fœtales, soit enfin, par l'étude de la sécrétion thyroïdienne de la mère ou du fœtus et la recherche des hormones dans le plasma : recherche indirecte par l'établissement du rapport H/P ou du P. B. I., recherche directe par l'extraction des hormones et leur caractérisation chromatographique.

Depuis 1949, A. Jost, M. Marois, F. Morel (1), (2) établissaient la fixation de ^{131}I par la thyroïde du fœtus. La même année, Koneff et coll. (3) prouvaient le pouvoir de synthèse de la thyroïde embryonnaire chez le fœtus de vache. En 1951, Gorbman, Lissitzky et coll. (4) reprenant le même matériel montraient que la répartition de l'iode marqué entre les corps thyroïdes d'une vache et son fœtus au voisinage du terme s'opère inégalement au bénéfice du second. Le corps thyroïde du fœtus concentre environ sept fois plus les iodures injectés et réalise avec une rapidité plus grande la synthèse de la thyroxine. En 1956, la thyroïde d'embryon de poulet est étudiée par Blanquet et Mounier (5). Geloso (6) montre que la thyroïde du fœtus du rat métabolise de la mono- et diiodotyrosine ainsi que de la 3.5.3'-triiodothyronine et de la thyroxine. En même temps, B. Nataf, J. Roche et coll. (7), injectant de l'iode radioactif à dose traceuse à des rattes en fin de gestation le retrouvaient très vite dans le fœtus dont le plasma est, dès la première heure, plus radioactif que celui de la mère. En 1957, Barnes et coll. (8) reprenaient ces études chez le Mouton. En 1957 et 1958, R. Courrier et L. Zizine (9), (10) injectent de l'iodure marqué à la lapine gestante et montrent que le rapport des radioactivités globulaires et plasmatiques est beaucoup plus élevé chez le fœtus que chez la mère. Geloso (11), en 1958, injecte du ^{131}I à des rattes gestantes thyroïdectomisées et trouve dans le plasma fœtal de la thyroxine marquée. Lissitzky et Vigne en 1960 (12) montrent l'importance de la triiodothyronine dans le plasma de brebis gestante et d'agneau.

La présente étude a été réalisée chez la Chatte gestante, car ce félin présente des caractères biologiques différents de ceux des animaux de laboratoire habituels. Cet animal est plus évolué, la ponte est provoquée par le coït et la gestation dure de 62 à 65 jours.

Technique. — Toutes les chattes ont reçu, per os, des doses variant de 500 à 600 μC, 24 à 96 h avant le prélèvement des thyroïdes. Les animaux sont saignés par intracardiaque, les glandes prélevées, rapidement pesées et congelées. Pour les fœtus, le processus est le même; une pesée et une mensuration permettent d'établir leur âge d'après les données de la thèse de Gros [14]. Les thyroïdes sont alors traitées suivant la méthode de Roche, Lissitzky et Michel [15], [16] modifiés par Tong et Chaikoff [17]. Le protocole détaillé, éprouvé sur 96 chats et 50 rats, sera décrit dans un autre Mémoire.

Résultats. — L'étude des paramètres pondéraux et chromatographiques de huit chattes et de leurs 36 fœtus met en lumière les faits suivants :

1° Chez le fœtus de 50 jours, le rapport du poids de la thyroïde au poids de l'animal est 4 à 5 fois plus élevé que chez l'adulte; chez l'animal à terme, il n'est plus que le double.

2° Lorsqu'on considère la radioactivité spécifique thyroïdienne au moment du sacrifice, on constate qu'elle est plus élevée chez les fœtus que chez la mère; ce n'est qu'après la naissance que cette proportion s'inverse. Chez la chatte 35 et sa portée, cette différence était particulièrement nette (de 1 à 3).

3° La radioactivité totale ainsi que la proportion des produits élaborés varie notablement entre les fœtus d'une même mère.

4° La proportion de monoiodotyrosine vis-à-vis de la diiodotyrosine est toujours supérieure à 50 % et ce taux est à peu près constant dans une même portée.

5° Toutes les chattes, soit pleines, soit venant de mettre bas, ont un rapport hormone sur iodure peu supérieur à 1 (1 à 3 sauf pour la chatte 35 où il est monté à 10). Les chatons à terme ou les fœtus ont ce même rapport parfois très abaissé.

6° La triiodothyronine (T 3) n'a jamais pu être mise en évidence dans les thyroïdes de fœtus non à terme. Par contre, dans le sérum des chattes en fin de gestation, il a été possible d'identifier de la thyroxine (T 4) et de la T 3 à côté de fortes proportions d'iodure. Chez quelques fœtus, nous avons pu extraire du sérum des iodures et de la T 4, jamais de T 3. Chez les chatons de la chatte 29, une très faible quantité de T 3 a été révélée. Chez des chatons âgés de 32 h lors du sacrifice, la proportion de T 3 était nettement supérieure.

Discussion. — Ces résultats appellent cependant certains commentaires :

1° La thyroïde de chatte correspond, comme chez la Ratte, à 0,01 %

du poids de l'animal; le fœtus a un rapport sensiblement double, ce qui est encore la moitié environ de la valeur admise chez l'Homme.

2° Comme chez les autres mammifères, la thyroïde fœtale en fin de gestation capte l'iode injecté à la mère et le métabolise. A la naissance, le taux d'iode intrathyroïdien baisse beaucoup plus vite chez le jeune que chez la mère.

3° Les variations d'activité chez les divers fœtus d'une même mère permettent de penser que la répartition de l'iode radioactif n'est pas homogène à travers le placenta, ce qui semble plus vraisemblable que d'invoquer une différence de développement des thyroïdes.

4° La présence de T 3 chez les chattes en fin de gestation et les chatons, après mise bas, est en accord avec l'hypothèse de Lissitzky selon laquelle « la thyroïde sécrèterait préférentiellement l'hormone métaboliquement la plus active à l'occasion d'un état physiologique lié à une activité métabolique et anabolique très intense ». La mise en évidence de cette hormone dans le sérum est beaucoup plus significative que dans la thyroïde.

Conclusion. — Il se dégage de cette étude qu'au voisinage du terme, le fœtus métabolise de façon légèrement plus active que la mère l'iode qui a traversé la barrière placentaire. Des expériences en cours nous permettront de fixer l'âge à partir duquel la thyroïde fœtale commence à fonctionner ainsi que le temps de passage de l'iode de la chatte au fœtus.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) A. JOST, M. MAROIS et F. MOREL, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1959, p. 142.
(2) *Ibid.*, 146, 1952, p. 1066.
(3) KONEFF, NICHOLS, WOLFF et CHAÏKOFF, *Endocrinology*, 45, 1949, p. 242.
(4) GORBMAN, LISSITZKY, MICHEL et ROCHE, *Endocrinology*, 51, 1952, p. 546; *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1642.
(5) BLANQUET et MOUNIER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 627.
(6) GELOSO, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2140.
(7) B. NATAF, M. SFEZ, R. MICHEL et J. ROCHE, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 324.
(8) BARNES, WARNER, MARKS et BUSTAD, *Endocrinology*, 60, 1957, p. 325.
(9) R. COURRIER et L. ZIZINE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 258.
(10) R. COURRIER et L. ZIZINE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2976.
(11) GELOSO, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 168.
(12) LISSITZKY et VIGNE, *Anal. d'endocr.*, 20, 1959, p. 506-510.
(13) *Loc. cit.* (12).
(14) G. GROS, *Thèse Doctorat en Médecine*, Alger, juillet 1936.
(15) ROCHE, LISSITZKY et MICHEL, *Methods of Biochemical Analysis*, I 1954, p. 243 à 263.
(16) S. LISSITZKY, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1952.
(17) W. TONG et I. L. CHAÏKOFF, *J. Biol. Chem.*, 232, 1958, p. 939.

(*Laboratoire de Physique, Laboratoire de Chimie biologique, Faculté mixte de Médecine et Pharmacie, Alger.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Influence de la section des veines portes hypophysaires sur la cytologie de l'antéhypophyse du Canard Pékin ♂.* Note (*) de M. **Ivan Assenmacher** et Mme **Andrée Tixier-Vidal** [1], présentée par M. Robert Courrier.

A la suite de la section des veines portes hypophysaires chez le Canard Pékin ♂, les cellules de l'antéhypophyse présentent à des degrés divers le même type de modification : réduction de volume puis dédifférenciation. Dans l'ordre décroissant de sensibilité à ce processus, on peut les ranger ainsi : ε à prolactine β à FSH, δ à TSH, γ à LH et α.

La section des veines portes hypophysaires altère profondément la fonction gonadotrope hypophysaire et, partiellement, également les fonctions thyréotrope et corticotrope du Canard. Une étude critique a montré que l'atrophie testiculaire consécutive à cette intervention ne semble pas être due à une déficience quantitative ni à une ischémie quantitative du parenchyme hypophysaire, mais plutôt à une altération des fonctions sécrétrices et excrétrices de l'antéhypophyse [2]. L'étude cytologique fine de la préhypophyse, qui représente le complément indispensable de ces expériences, a pu être entreprise après que des données fondamentales sur la cytologie hypophysaire du Canard aient été récemment établies [3].

La présente étude concerne huit animaux opérés fin octobre selon la technique précédemment décrite et sacrifiés en décembre, après un séjour de trois semaines à la lumière permanente, ainsi que huit témoins du même âge, soumis, à la même époque, au même traitement lumineux. A l'autopsie, quatre sujets sur les huit opérés présentent une involution testiculaire malgré le stimulus lumineux. En revanche, l'exploration, à l'aide du radio-iode, de la fonction thyroïdienne, montre chez les huit sujets opérés une réduction de 25 % du taux d'excrétion par rapport aux témoins, mais une fixation iodée et des synthèses thyroïdiennes normales [4].

Les conditions de fixation sont imposées par la nécessité — en vue d'un contrôle post-opératoire —, de maintenir intactes les connexions anatomiques entre l'hypothalamus et l'hypophyse. La région hypothalamo-hypophysaire entière est donc fixée au Bouin pendant un mois, puis décalcifiée à l'acide trichloracétique à 5 %, enfin, après inclusion, coupée en série à 5 et à 8 μ. Les coupes ainsi obtenues sont ensuite soumises aux techniques de colorations utilisées précédemment après fixation au Bouin-Hollande-sublimé selon Herlant [3]. La comparaison entre les résultats obtenus après les deux types de fixation chez des animaux témoins soumis au même traitement lumineux, nous a montré que malgré nos conditions de fixation, *a priori* défavorables, les six types cellulaires déjà décrits [3] sont parfaitement bien conservés. Les techniques suivantes se

sont avérées les plus favorables : bleu Alcyan à pH 0,2-PAS; trichrome de Herlant au bleu d'alizarine légèrement modifié; PAS-hémalun.

Les résultats sont résumés dans le tableau I. Après section des veines portes (SVP) la déconnexion vasculaire de la préhypophyse avec la région de l'éminence médiane riche en granulations neurosécrétoires peut être définitive (SVP déf.); ou bien des reconnexions post-opératoires peuvent s'établir entre les deux territoires, soit sous forme de veines portes (Rég. V) ou de capillaires (Rég. C) régénérés. Pour chaque type cellulaire, le nombre de croix est proportionnel à l'abondance des cellules, le diamètre du cercle au volume cellulaire moyen. Le degré de noircissement des cercles indique

TABLEAU I

Nº Canard	état du syst. p.	testicules	lobe caudal			lobe céphalique			
			cel. α ACTH?	cel. γ LH	cel. δ TSH	cel. δ TSH	cel. β FSH	cel. ε Prolact.	cel. χ ?
témoin 2186	**normal**	90g. condit. compl	+ + + + ○	+ + + + ○	+ + + + ○	+ + + + ○	+ + + + ◉	+ + + ○	+ + ○
témoin 2227	normal	84,5g. condit. compl	+ + + + ○	+ + + + ○	+ + + ∘	+ + + ∘	+ + + + ◉	+ + + + ○	+ + ○
S.V.P. 2344	Rég. V.	118g. condit. compl	+ + + + ○	+ + + + ○	+ + + + ◉	+ + + + ◉	+ + + + ○	+ + ∘	+ + ∘
S.V.P. 2328	Rég. V.	106g. condit. compl	+ + + + ○	+ + + + ○	+ + + + ◉	+ + ◉	+ + + + ○	+ + ∘	+ + ○
S.V.P. 2324	Rég. V.	69,2g. condit. compl	+ + + + ○	+ + + + ○	+ + + ∘	+ + + ∘	+ + + ○	+ + ○	+ + ○
S.V.P. 2348	Rég. C.	36,7g. condit. max.	+ + + + ○	+ + + ○	+ + + ●	+ •	+ + ○	+ ○	+ •
S.V.P. 2346	S.V.P. déf.	4,9g. cytes I	+ + ○	+ + ○	+ + •	−	+ ○	±	+ + ●
S.V.P. 2339	S.V.P. déf.	0,76g. repos total	+ + ○	+ + ○	+ + •	−	+ + ○	−	+ + ●
S.V.P. 2313	S.V.P. déf.	0,91g. repos total	+ ∘	+ ∘	±	−	+ + ○	−	+ + ●
S.V.P. 2350	S.V.P. déf.	0,78g. repos total	+ + ○	+ + ○	+ + •	+	+ + ○	−	+ + ●

le degré de condensation de la cellule. Rappelons la signification fonctionnelle de quatre des six types cellulaires de l'antéhypophyse du Canard ([3]) : β : FSH; γ : LH; ε : prolactine; δ : TSH. Notons encore que la préhypophyse est divisée en deux lobes, le lobe céphalique (cellules β, ε, δ, $\varkappa$) et le lobe caudal (cellules α, γ, δ).

Chez les témoins, nous retrouvons les résultats récemment décrits chez des Canards soumis à la lumière permanente ([5]), à savoir une stimulation importante des cellules à hormones gonadotropes (β, γ, ε), ainsi que des cellules α et δ.

Chez les opérés, l'examen des préparations conduit d'abord à une remarque générale. Le premier stade de la modification cytologique semble être une réduction des volumes du cytoplasme et du noyau, souvent accompagnée d'une condensation des granulations. Au stade extrême, la fonte du cytoplasme rend l'identification du type cellulaire impossible; les cellules prennent l'aspect de cellules embryonnaires indifférenciées (sur

le tableau : —). D'autre part, l'analyse du comportement de chaque type cellulaire révèle des particularités intéressantes. On constate un bon accord entre les modifications cytologiques affectant les trois types de cellules à hormones gonadotropes et l'état des testicules. Parmi elles ce sont les *cellules à prolactine* qui sont, de loin, les plus touchées chez les opérés à testicules involués. D'ailleurs, même chez les opérés à conditionnement testiculaire complet, leur développement est nettement inférieur à celui des témoins. Les *cellules à FSH* sont elles aussi, toujours plus petites et moins PAS-positives, même chez les sujets à conditionnement testiculaire complet, que chez les témoins. Il ne semble pas, d'autre part, exister de parallélisme étroit entre le comportement des *cellules à LH* et celui des *cellules à FSH* (*voir* n°s 2313, 2346 et 2348). Par contre, le comportement des *cellules* α, qui par ailleurs n'ont aucun rapport avec la fonction gonadotrope, est très comparable à celui des cellules à LH, avec lesquelles elles sont topographiquement intriquées; ces cellules ne sont modifiées que lorsque la section des veines portes est totale. Enfin le nombre des *cellules* δ à TSH est assez variable. Encore que condensées chez tous les opérés, elles sont cependant très nettement moins abondantes chez les sujets à section totale. Cette différence contraste avec l'homogénéité des réponses obtenues chez tous les opérés lors de l'exploration de la fonction thyroïdienne avec le radio-iode. Ce manque de corrélation étroite entre l'aspect cytologique des cellules δ et le fonctionnement thyroïdien pose un problème que nous discuterons ultérieurement.

En conclusion, la section des veines portes hypophysaires modifie les cellules préhypophysaires selon un processus qui tend à une dédifférenciation. Les différences observées dans le comportement de chaque type cellulaire incitent à penser que les mécanismes hypothalamiques qui règlent leur fonctionnement respectif pourraient être de divers types. Dans l'ordre décroissant de leur sensibilité à l'opération les cellules se classent ainsi : $\varepsilon > \beta > \delta > \gamma > \alpha$.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) Avec la collaboration technique de Mme E. Laplante, biologiste du C. N. R. S.

(2) I. Assenmacher, *Arch. Anat. microsc. et Morphol. exp.*, 1958, p. 447.

(3) M. Herlant, J. Benoit, A. Tixier-Vidal et I. Assenmacher, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2936.

(4) I. Assenmacher et A. Tixier-Vidal, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 391.

(5) A. Tixier-Vidal et I. Assenmacher, *Xe Congrès International de Biologie cellulaire*, Paris, 1960, p. 240.

(*Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE BIOLOGIQUE. — *Essais de cytochimie ultrastructurale. Recherche de la phosphatase alcaline dans le rein du rat à l'aide du microscope électronique.* Note de Mme **Wanda Byczkowska-Smyk** (1) et M. **Wilhelm Bernhard**, présentée par M. Robert Courrier.

La phosphatase alcaline a été mise en évidence dans des coupes ultrafines du rein du rat, fixé au formol et inclus dans une matière plastique hydrosoluble. Les résultats sont comparés à ceux obtenus par d'autres méthodes.

La localisation de la phosphatase alcaline du rein de rat a été déjà démontrée au microscope électronique, notamment par Brandes et coll. (2) et Mölbert et coll. (3), (4). La méthode employée par ces auteurs comporte une préfixation osmique, une incubation dans le substrat de Gomori, une postfixation osmique et enfin une inclusion au méthacrylate.

Nous avons effectué la même recherche par une méthode très différente, dans le but de savoir d'une part, s'il est possible de faire agir le réactif directement sur la coupe ultrafine, d'autre part, de comparer les effets de deux fixateurs différents sur la réaction enzymatique. Pour cela, nous avons utilisé comme milieu d'inclusion un polyépoxyde hydrosoluble (CIBA) (5) qui permet l'emploi de fixateurs autres que l'acide osmique.

Matériel et méthode. — Des morceaux de rein de rat normal sont préfixés pendant 15 mn à 3° C au formol 10 % tamponné selon Michaelis au pH 7,3.

Le tissu est ensuite mis à incuber à 37° C dans le milieu de Gomori (6), (7), contenant 2 % de β-glycérophosphate de sodium, au pH 9,0, pour une durée variant de 30 mn à 1 h. Il se forme alors du phosphate de cobalt, dont on pouvait supposer qu'il est imperméable aux électrons. Ainsi nous avons, soit arrêté la réaction au stade de phosphate de cobalt, soit poursuivi la réaction de Gomori jusqu'au stade de sulfure de cobalt.

Les morceaux témoins sont incubés dans le substrat sans glycérophosphate.

Une partie des prélèvements incubés est soumise à une postfixation osmique de 30 mn et incluse dans le méthacrylate ou dans le polyépoxyde. D'autres morceaux sont inclus dans le polyépoxyde sans postfixation.

Afin d'essayer cette même réaction directement sur les coupes ultrafines, nous avons mis à flotter des coupes de tissus fixés au formol et inclus dans le polyépoxyde à la surface du même substrat pour une durée de 30 mn à 6 h.

Observations. — Malgré la présence d'un certain nombre d'artéfacts, notamment au niveau des mitochondries, la conservation générale du tissu fixé au formol peut être considérée comme satisfaisante. Elle permet de reconnaître sans ambiguïté tous les composants du rein normal.

Après 30 mn d'incubation dans le substrat, on reconnaît sur toutes les images des précipités de phosphate ou de sulfure de cobalt, localisés sur les

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Tubes contournés d'un rein de rat, incubé 1 h. Précipités très denses le long des membranes de Pease et sur la bordure en brosse (B. br.). (G × 28 200.)

Fig. 2. — Même rein incubé 30 mn. Les précipités sont beaucoup plus fins. (G × 24 000.)

Fig. 3. — Rein de rat incubé 30 mn. Coupe tangentielle de la bordure en brosse avec les précipités du réactif. (G × 24 000.)

Fig. 4. — Même rein incubé 30 mn. Dépôts sur les membranes de Pease. Noyau (N) et mitochondries (m) sans précipités. (G × 30 000.)

membranes de Pease et sur la surface des microvilli de la bordure en brosse des tubes contournés (*fig.* 1-4). Si l'incubation est prolongée jusqu'à 1 h, on obtient des dépôts de sels de cobalt beaucoup plus denses (*fig.* 1). Le noyau et les autres structures cellulaires ne montrent pas de réaction.

Les témoins incubés sans glycérophosphate sont toujours restés négatifs.

On n'observe pas de différences entre les résultats obtenus avec ou sans traitement au sulfure d'ammonium. L'ion sulfure ne change donc pas le contraste des coupes examinées au microscope électronique.

La postfixation osmique est très importante. Les tissus fixés au formol, incubés, puis inclus sans postfixation au polyépoxyde ont toujours été négatifs. Le processus de l'inclusion ou de la polymérisation fait donc disparaître les précipités de phosphate ou de sulfure de cobalt.

Enfin, contrairement à ce que nous attendions, nous n'avons jamais pu constater de réaction positive par traitement direct des coupes ultrafines.

Discussion. — Nos résultats sont très semblables à ceux obtenus après fixation osmique par les auteurs déjà cités. Quoique notre méthode soit sensiblement différente de la leur, l'activité de la phosphatase alcaline reste localisée aux mêmes endroits. La préfixation au formol ne provoque donc pas de déplacement de l'activité enzymatique. Bien qu'elle introduise quelques défauts de conservation, notre technique possède des avantages : d'abord, la pénétration du tissu par le substrat est bien meilleure qu'après préfixation à l'osmium, ce qui rend la réaction visible dans la totalité du bloc. Ensuite, elle permet l'application de la méthode de Gomori sans aucune modification, voire même avec simplification : la transformation du phosphate en sulfure n'est pas indispensable. Les précipités des sels de cobalt sont très bien visibles sur le fond peu contrasté obtenu après fixation au formol. L'utilisation de sels d'argent ou de plomb n'est donc pas nécessaire [2], [3], [4]. Il ne semble pas qu'une réaction spécifique puisse avoir lieu à l'intérieur des coupes ultrafines *après* l'inclusion au polyépoxyde.

(1) Boursière de la Fondation Rockefeller.

(2) D. BRANDES, H. ZETTERQUIST et H. SHELDON, *Nature*, 177, 1950, p. 382.
(3) E. MÖLBERT, F. DUSPIVA et O. DEIMLING, *J. Bioph. Bioch. Cytol.*, 7, 1960, p. 387.
(4) E. MÖLBERT, F. DUSPIVA et O. DEIMLING, *Histochimie*, 2, 1960, p. 5.
(5) W. STÄUBLI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1137.
(6) J. GOMORI, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 42, 1939, p. 23.
(7) A. G. E. PEARSE, *Histochemistry*, London, 1960.

(*Laboratoire de Microscopie électronique,
Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine.*)

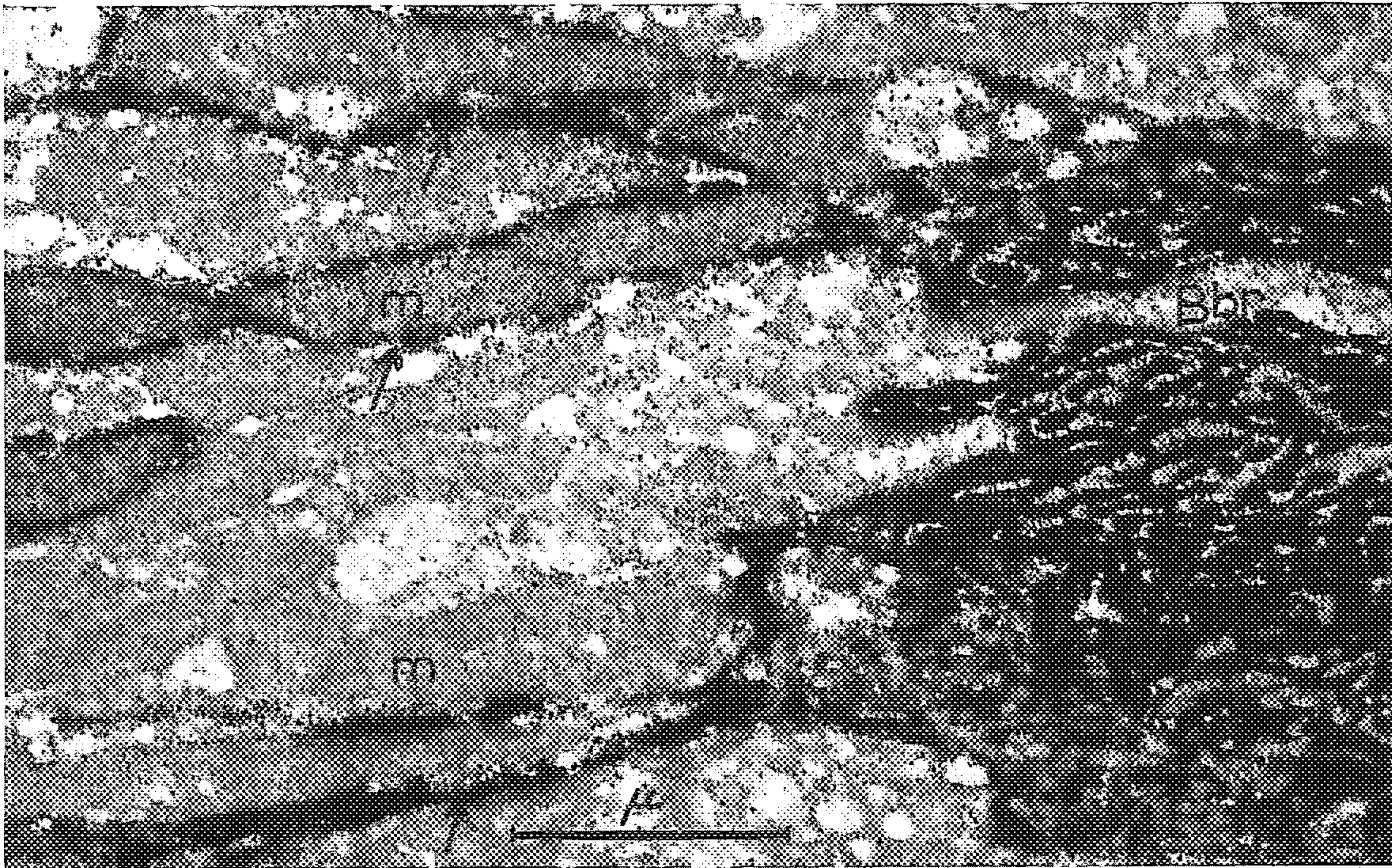


Fig. 1.

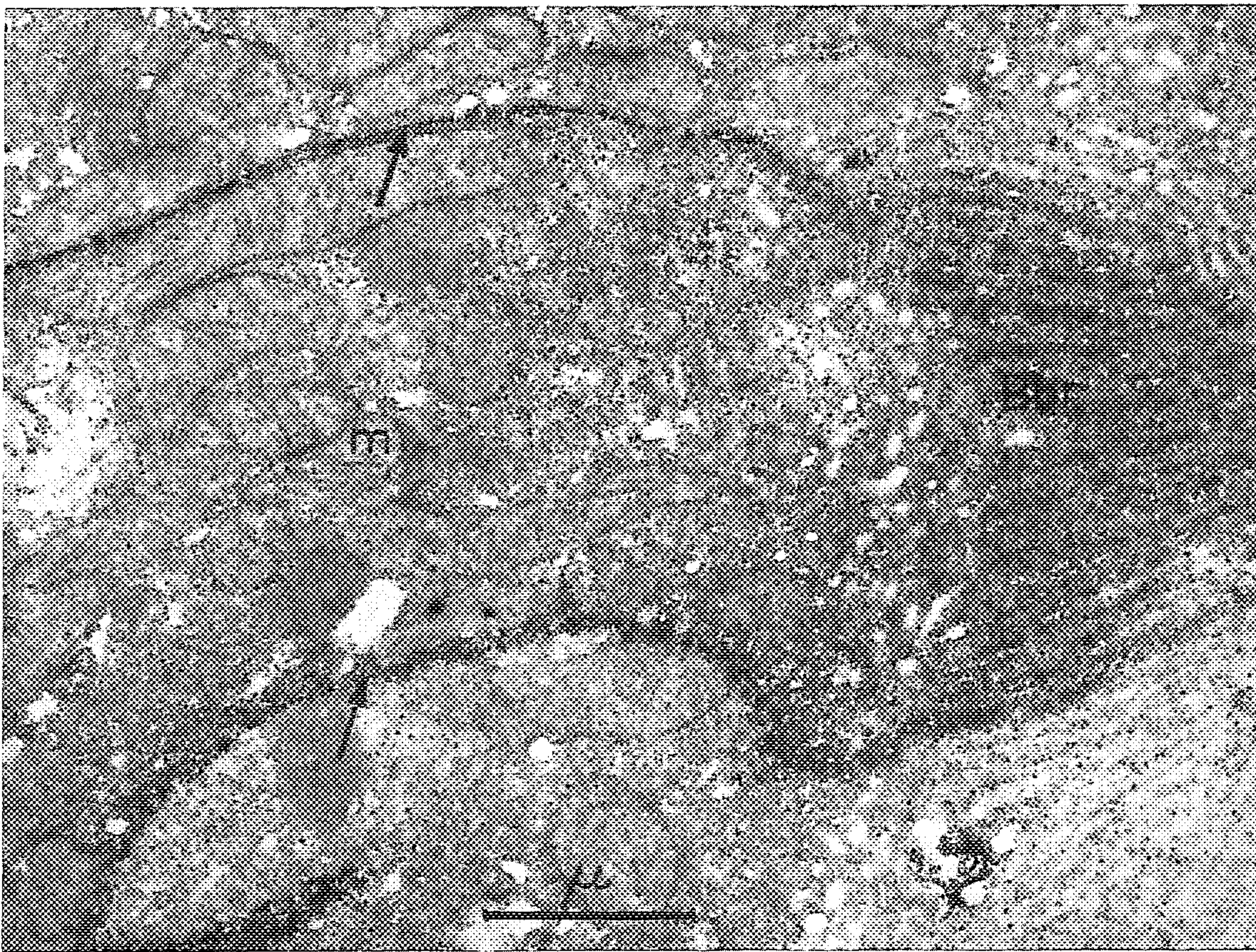


Fig. 2.

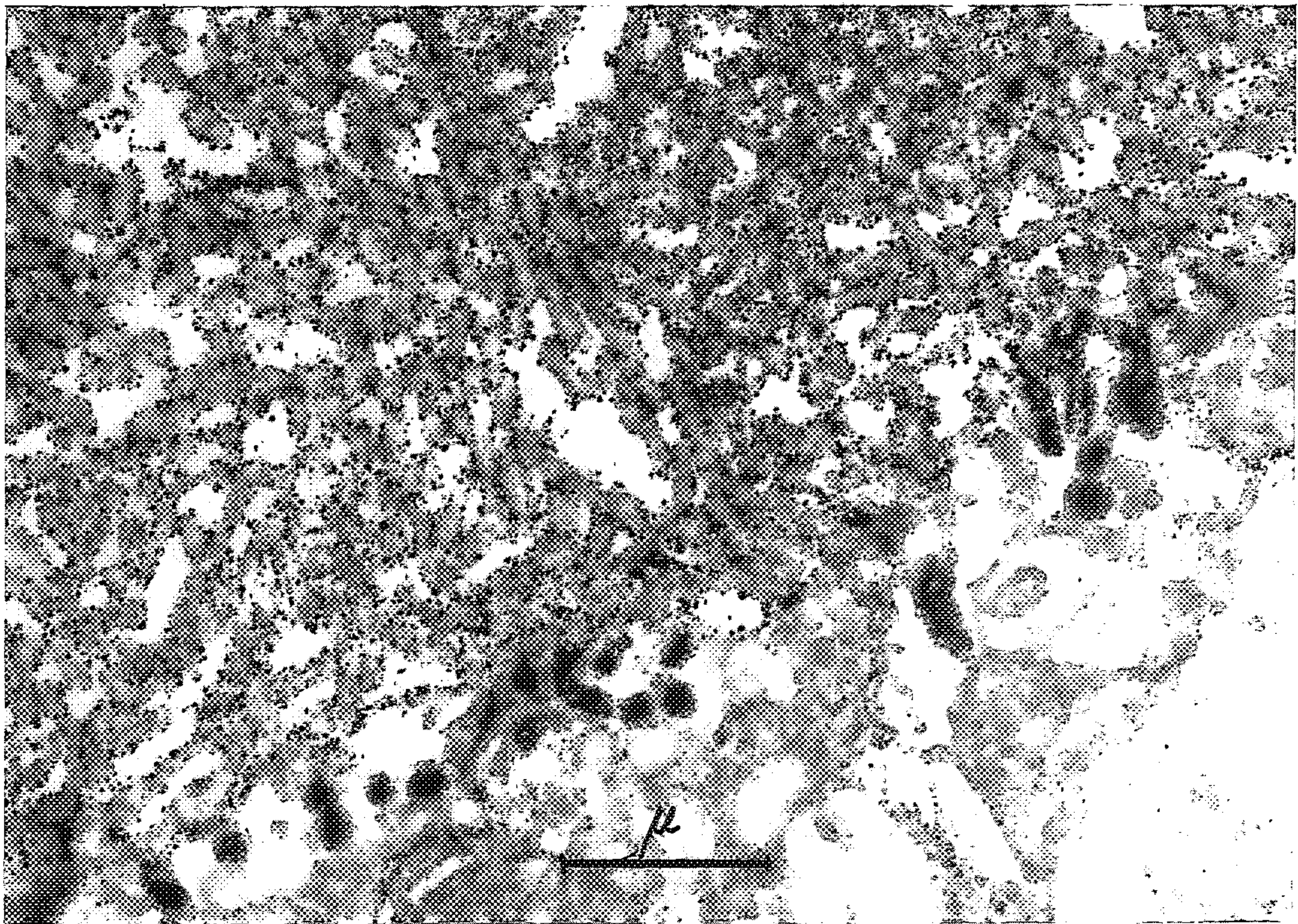


Fig. 3.

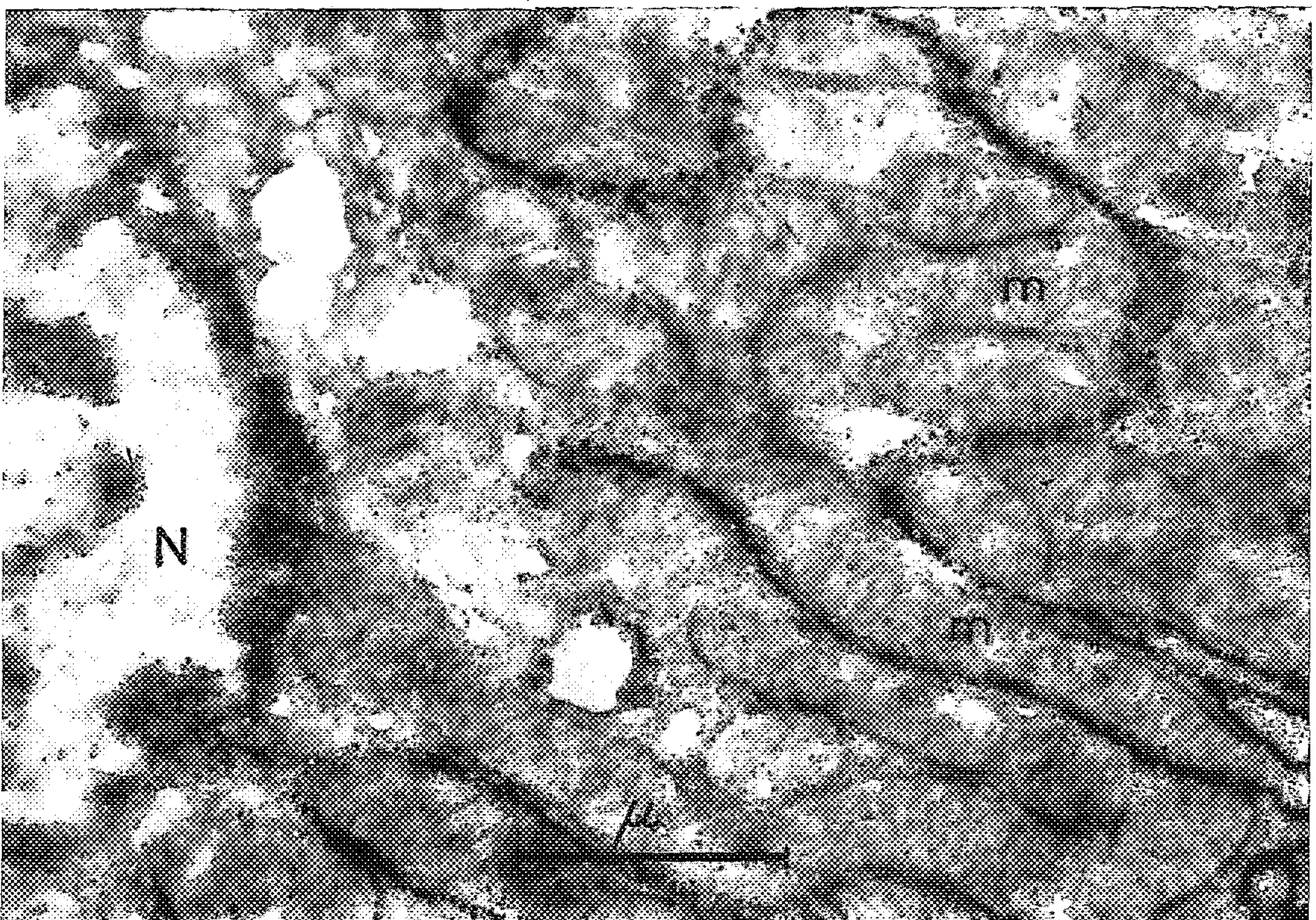


Fig. 4.

RADIOBIOLOGIE. — *Efficacité biologique relative des protons de* 157 MeV. Note de M. **Paul Bonet-Maury**, Mlle **Aliette Deysine**, MM. **Marcel Frilley** et **Claude Stefan**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les auteurs ont exposé des souris à un faisceau de protons de 157 MeV et déterminé la courbe dose-mortalité. Pour l'effet létal sur des souris irradiées *in toto*, l'efficacité biologique de ces protons, relative aux rayons X de 250 kV, est de 0,77 ± 0,1.

Le synchrocyclotron du Laboratoire Joliot-Curie de l'Institut du Radium (1) produit un faisceau de protons de 157 MeV dont l'intensité et la géométrie sont convenables pour l'étude des effets biologiques, des rayonnements de cette nature, sur la Souris ou des organismes plus petits.

La détermination de l'efficacité biologique relative (EBR) de ces protons est intéressante, non seulement pour réaliser une radioprotection correcte autour de ce faisceau, mais aussi pour la radiobiologie des hautes énergies, encore très peu développée. La connaissance de cette EBR présente un intérêt également pour assurer la radioprotection des organismes vivants transportés par les satellites artificiels, qui doivent traverser des champs de rayons cosmiques (par exemple les ceintures radioactives de Van Allen) comportant une proportion importante de protons de haute énergie (2).

Les protons accélérés dans le synchrocyclotron, sont focalisés par un système de lentilles magnétiques et, après déflexion, pénètrent dans la salle du faisceau, par un tube traversant le mur de protection. Dans cette salle, le faisceau s'élargit par diffusion en parcourant environ 12 m d'air, avant d'être arrêté dans un piège de béton. A ce niveau, l'étude photométrique des autoradiogrammes du faisceau élargi montre des courbes d'isodoses sensiblement circulaires. L'isodose 90 % a un diamètre de 6 cm, ce qui permet l'irradiation simultanée de quatre souris, placées dans des tubes de plastique à parois minces, percées de multiples trous d'aération; ces tubes sont fixés par leur base sur un plateau tournant à 3 t/mn, pour assurer une irradiation aussi égale et uniforme que possible des quatre animaux. Avant chaque expérience, l'axe du faisceau est repéré par autoradiographie et l'axe de rotation du plateau est amené en coïncidence avec lui. Durant la traversée des animaux par le faisceau suivant leur axe antéro-postérieur, le TEL des protons varie de 10 % environ (3); le débit de dose était de l'ordre de 250 rad/mn.

Pour la première détermination d'une EBR non connue, nous avons préféré, à des souris de race pure, des animaux quelconques provenant d'un élevage issu d'un couple unique, et dont les caractéristiques biologiques sont stables; ces souris reçoivent comme nourriture l'aliment complet de l'Institut du Radium (4).

Après leur exposition à des doses variables de protons, les souris sont replacées dans les mêmes conditions que les témoins; on note chaque jour le nombre de morts ainsi que le poids de chaque animal, de sa nourriture et de sa boisson. Au bout de huit jours, on détermine le taux de mortalité pour chaque dose et l'on construit sur papier *log-probits* la droite dose-mortalité, sur laquelle on détermine la $DL_{50}/8$ j ([5]).

La mesure de la dose absorbée en rads a été effectuée par dosimétrie physique et chimique.

Dosimétrie physique. — Le faisceau traverse une chambre d'ionisation cylindrique fermée par des feuilles d'aluminium minces et remplie d'air à la pression atmosphérique ([1]). A partir de la valeur du courant de saturation observé, on calcule le nombre total des protons ayant traversé la chambre (préalablement étalonnée par comparaison avec un cylindre de Faraday) pendant la durée d'une expérience; en utilisant les courbes d'isodoses, on détermine ensuite le flux particulaire moyen traversant chaque animal et la dose absorbée correspondante. Les courbes d'isodoses déterminées par autoradiographie, sont contrôlées, par activation dans le faisceau, de mosaïques d'aluminium ou de polyéthylène, dont les éléments sont ensuite mesurés un à un. Pour contrôler les doses reçues par les animaux, des pastilles de charbon ou de polyéthylène sont placées à l'extrémité du tube correspondant à la tête de la souris et l'activité de ces pastilles, due au ^{11}C (période 20,5 mn), est mesurée après l'expérience. Des indications supplémentaires assez grossières sont fournies par la mesure directe de la radioactivité des animaux irradiés.

Dosimétrie chimique. — Nous avons utilisé le dosimètre à sulfate ferreux, en mesurant la densité optique à 480 mμ, de la coloration rouge produite par addition de SCNK, à la solution de sulfate ferreux irradié. Pour les rayonnements ayant un TEL du même ordre que les protons de 157 MeV (3,12) la valeur de $GFe_3/100$ eV généralement adoptée est de 15,6; cependant L. Ehrenberg et E. Saeland ([6]) ont trouvé une valeur expérimentale de 16,6 pour les protons de 160 MeV. Nous avons adopté la valeur de $16,1 \pm 0,5$, ce qui introduit une incertitude de l'ordre de 3 %. Des tubes de pyrex, de dimensions voisines de celles d'une souris sont remplis d'une solution de sulfate ferreux et substitués aux animaux; ils sont irradiés lors de chaque expérience dans les mêmes conditions que les souris. Les différences entre deux tubes dans un groupe de quatre exposés ensemble, sont restées inférieures à 5 %, ce qui montre que l'irradiation des animaux est raisonnablement uniforme.

Le comportement des souris irradiées par les protons ne diffère pas de celui observé après exposition aux rayons X ou γ : perte de poids et d'appétit, diarrhées sanglantes, fourrure terne et hérissée, activité très ralentie avant la mort, qui survient à partir du 4e jour.

Les résultats de 11 expériences portant sur plus de 500 animaux donnent une valeur moyenne de la $DL_{50}/8\ j = 790$ rad $\pm$ 80 rad.

Pour déterminer l'efficacité biologique relative au rayonnement de référence ([8]), des souris du même élevage ont été exposées à la même époque aux rayonnements d'un tube à rayons X, fonctionnant sous une tension continue de 250 kV au Laboratoire Pasteur de l'Institut du Radium (filtration 2 mm Al + 0,3 mm Cu, débit d'exposition, 80 rad/mn; DSP = 46 cm). La $DL_{50}/8$ j déterminée sur 144 animaux est de 635 r ± 30, en prenant pour coefficient de conversion 1 r équivalent à 0,95 rad ([7]), la $DL_{50}/8$ j = 605 rad ± 30.

L'efficacité biologique relative des protons de 157 MeV, par rapport aux rayons X, est donnée par le rapport ([8]) :

$$\frac{DL_{50} \text{ des rayons X}}{DL_{50} \text{ des protons}} = \frac{605}{790} = 0,77 \pm 0,1.$$

Cette valeur paraît raisonnable, si on la compare à celle de 0,7 trouvée par B. Larsson et B. A. Kihlman ([9]), pour des aberrations chromosomiques produites par des protons de 170 MeV dans les cellules végétales d'*Alium* ou *Vicia*, et celle « approximativement 1 » donnée par Tobias et coll. ([10]) pour la $DL_{50}/30$ j de souris (races A et Baq. Albinos) exposées à des protons de 340 MeV et des deutérons de 190 MeV.

Ces résultats confirment que l'EBR des particules lourdes de haute énergie diffère peu de celle des photons de basse énergie ayant des TEL du même ordre, comme les rayons X ([11]), ([12]).

(1) C. Bergamaschi et coll., *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 305.
(2) C. A. Tobias et coll., *University of California Radiation Laboratory Biologie and Medecine*, UCRL 8201, 5, 1958.
(3) *Univ. of Cal. Rad. Lab. High En Part*, Data Vol. 11, UCRL 2426, Rev., 1959.
(4) J. Dumas, *Les animaux de Laboratoire*, J. Masson, Paris, 1953, p. 146.
(5) P. Bonet-Maury, *J. Radiol.*, 31, 1950, p. 286.
(6) L. Ehrenberg et E. Saeland, *Jener Publications*, n° 8, 1954, p. 21.
(7) A. Astier et A. Allisy, *J. Radiol. et Electrol.*, 40, 1959, p. 379.
(8) *Report of the I. C. R. U. Handbook*, 62, 1956, p. 7.
(9) B. Larsson et B. A. Kihlman, *Int. J. Radiol.*, 1960 (sous presse).
(10) C. A. Tobias et coll., *Amer. J. Rœntgenol.*, 67, 1952, p. 1.
(11) C. A. Tobias et coll., *Cancer Research*, 18, 1958, p. 121.
(12) R. H. Haynes et G. W. Dolphin, *Phys. Med. Biol.*, 4, 1959, p. 148.

(*Institut du Radium*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

RADIOBIOLOGIE. — *Accumulation de la méthémoglobine dans la rate du Rat soumis à l'action des rayons X.* Note de M. **Jean Loiseleur** et Mlle **Michelle Petit**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La méthémoglobine, qui apparaît dans le sang, après l'irradiation du Rat, s'accumule en même temps dans la rate.

Nous avons signalé précédemment [1] que l'irradiation *in toto* du Rat entraîne l'apparition de la méthémoglobine dans le sang. Fait remarquable : la rate renferme, aussitôt après l'irradiation, un taux considérable de méthémoglobine.

L'expérience est étroitement parallèle à celle qui a été décrite dans la Note précédente. Divers lots de rats subissent l'administration *in toto* de rayons X. A différents intervalles après l'irradiation, l'un de ces lots est sacrifié; la méthémoglobine est dosée, d'une part dans le sang et, d'autre part, dans la rate. A cet effet, l'organe est aussitôt broyé en présence de sérum physiologique et la méthémoglobine est dosée dans la solution centrifugée. Les valeurs du tableau représentent chaque fois la moyenne des résultats obtenus sur quatre animaux irradiés de la même façon.

Pourcentage de la méthémoglobine dans la rate des rats irradiés.

Dose (r).	Temps en heures écoulé entre la fin de l'irradiation et le prélèvement de la rate. 0.	4.	24-28.	48.	72.
500..........	0	35	25	39	21 %
700..........	1,5	35	38	58	45
950..........	2,5	21	36	26	45
1 500..........	25	43	–	42	72,5

Tandis que, chez l'animal témoin non irradié, la rate contient un faible taux de méthémoglobine (0 à 2 %), le tableau montre que ce taux atteint, après l'irradiation, des valeurs considérables, lesquelles se maintiennent à un taux élevé pendant les jours consécutifs, tout en restant sensiblement proportionnelles à l'intensité de l'irradiation.

Il semble que, dans ce phénomène, la rate [2] exerce sa fonction de « cimetière » des hématies altérées (Policard), en retirant de la circulation anguine celles qui sont chargées de méthémoglobine radioformée.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2800.

(2) A noter la diminution considérable du poids et du volume de la rate de ces animaux irradiés.

(*Institut Pasteur.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Spécificité de l'acide chlorogénique et des flavonoïdes o-diphénoliques comme coenzymes de la polyphénoloxydase de Pomme de terre dans l'oxydation de l'acide ascorbique.* Note de M. **Joseph Neumann**, Mlles **Gilberte Legrand**, **Geneviève Lehongre** et M. **Jean Lavollay**, présentée par M. Robert Courrier.

L'acide chlorogénique et certains flavonoïdes *o*-diphénoliques apparaissent comme des substrats spécifiques de la polyphénoloxydase de la Pomme de terre. Ils sont doués d'une forte activité coenzymatique en présence d'un excès d'acide ascorbique.

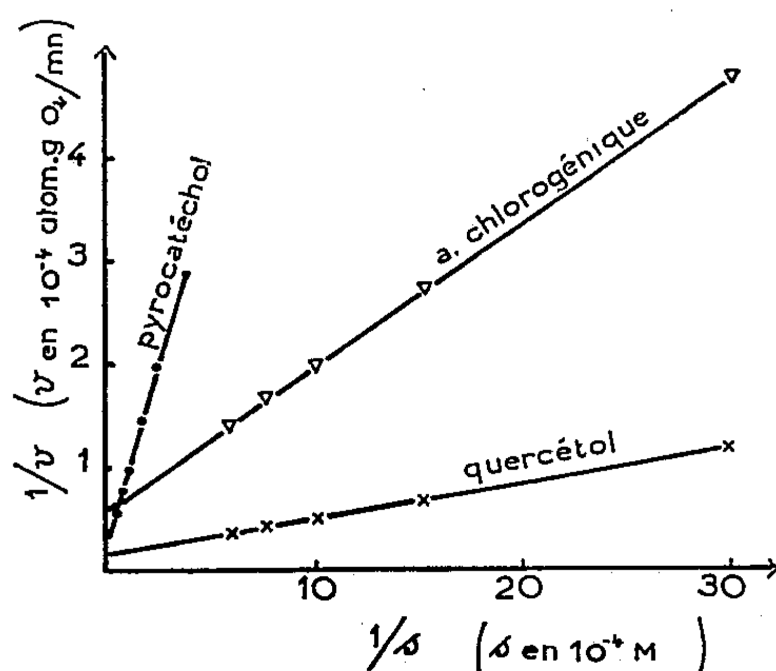
La recherche de l'aptitude éventuelle des flavonoïdes *o*-diphénoliques à jouer un rôle de catalyseurs capables d'oxyder l'acide ascorbique en présence de tyrosinase a fait l'objet de deux publications antérieures [1], [2]. Suivant une méthode déjà utilisée dans le cas du pyrocatéchol [3], on avait comparé les courbes d'absorption d'oxygène par une quantité constante d'acide ascorbique en présence de tyrosinase et d'une quantité de flavonoïde toujours égale à 2 mol pour 100 mol d'acide ascorbique. La possibilité de constituer un système fonctionnant avec une bonne vitesse dépend de certaines particularités de la structure moléculaire des flavonoïdes [1].

La comparaison des *activités* des transporteurs nécessitait une étude quantitative plus précise des réactions. Elle impliquait la détermination de l'affinité de l'enzyme pour chacun des substrats phénoliques en présence d'acide ascorbique et la détermination de la vitesse avec laquelle ces substrats transporteurs sont oxydés et réduits lorsqu'ils sont présents à des concentrations correspondant au même état de saturation de l'enzyme. Pratiquement, on a choisi des concentrations égales à K_m, qui conduisent à la demi-vitesse maximale (V/2.) L'*activité coenzymatique* des transporteurs peut être mesurée par le rapport $V/2\ K_m$ qui représente l'indice de renouvellement du transporteur. La polyphénoloxydase a été préparée à partir de la Pomme de terre (variété *Bintje*), par extraction à l'eau et fractionnement par l'acétone et le sulfate d'ammonium, ce qui constitue les deux premières étapes de la technique de Kubowitz [4]. Cette préparation n'oxyde pas directement l'acide ascorbique. La vitesse d'absorption d'oxygène est mesurée par la technique de Warburg, à 30° C, en présence d'un tampon phosphaté purifié par de l'éthylènediamine tétracétate de sodium (EDTA), de pH 6,2.

Le mélange réactionnel est constitué de la façon suivante : 2 ml de tampon phosphaté M/10 de pH 6,2; 0,25 ml d'une solution d'acide ascorbique dans le tampon (soit 10^{-5} mol-g d'acide ascorbique par expérience); 0,25 ml d'une solution d'ETDA (soit 10^{-8} mol-g d'ETDA sodique par expérience); x ml d'une solution aqueuse ou alcoolique de la substance *o*-diphénolique (dans ce dernier cas la concentration finale en alcool éthy-

lique est de 5 %); 0,25 ml de la solution enzymatique purifiée. On ajoute la quantité d'eau bidistillée ou de solution alcoolique nécessaire pour que le *volume final* soit 3 ml.

Pour chaque substrat une série d'expériences a été réalisée avec des concentrations variées en diphénol. Après avoir établi les courbes d'absorption d'oxygène en fonction du temps, on a déterminé graphiquement la vitesse initiale de la réaction. La relation entre la vitesse initiale et la concentration du substrat transporteur a été représentée suivant Lineweaver et Burk ($1/s$, $1/v$). Avec tous les composés diphénoliques mentionnés dans le



Exemples de droites obtenues en portant en abscisses l'inverse de la concentration du transporteur diphénolique ($1/s$) et en ordonnées l'inverse de la vitesse initiale d'absorption d'oxygène ($1/v$) par le système comprenant la polyphénolase de la Pomme de terre, l'acide ascorbique en excès et un *o*-diphénol. s est exprimé en 10^{-4} M et v en 10^{-4} at-g d'oxygène absorbé par minute.

tableau I, des droites ont été obtenues (*voir* la figure à titre d'exemple). Sur ces graphiques, les valeurs de K_m et de $V/2$ ont été déterminées. Le rapport $V/2\ K_m$ a été calculé.

Les résultats sont donnés dans le tableau I.

L'alcool éthylique nécessaire à la dissolution de la plupart des flavonoïdes abaisse généralement l'affinité et l'indice de renouvellement du transporteur phénolique. La comparaison des K_m montre que les affinités des flavonoïdes et de l'acide chlorogénique pour la polyphénoloxydase de la Pomme de terre sont plus grandes que celles des *o*-diphénols monocycliques. Ainsi, le quercétol a pour l'enzyme une affinité 17 fois plus grande que celle du pyrocatéchol. Les activités coenzymatiques ($V/2\ K_m$) de l'acide chlorogénique et des flavonoïdes *o*-diphénoliques sont également plus grandes que celles des autres diphénols. L'affinité de l'acide caféique, produit d'hydrolyse de l'acide chlorogénique, est plus faible que celle de l'acide chlorogénique; son activité coenzymatique est également très inférieure.

La polyphénoloxydase de la Pomme de terre apparaît donc comme beaucoup mieux adaptée à l'oxydation de certains flavonoïdes *o*-diphé-

TABLEAU I.

Polyphénoloxydase de Pomme de terre.
Valeurs de K_m, $V/2$ et $V/2K_m$ (indice de renouvellement) relatives à quelques composés *o*-diphénoliques en présence d'un excès d'acide ascorbique.

	Milieu sans alcool.			Milieu avec alcool.		
	K_m (*).	$V/2$ (*).	$V/2K_m$.	K_m (*).	$V/2$ (*).	$V/2K_m$.
Pyrocatéchol	1,1	1,1	1	2,2	1,2	0,54
Homocatéchol	0,6	2,1	3,5	1,1	2,2	2
Acide 3.4-dihydroxybenzoïque	22	0,7	0,03	5	0,1	0,02
» 3.4-dihydroxyphénylacétique	5,5	1,8	0,32	15	3	0,2
» caféique	0,8	1,5	1,9	3	2,8	0,9
» 3.4-dihydroxyphénylpropionique	1,9	2	1,1	1,2	2	1,7
Maclurine	–	–	–	2,4	0,33	0,14
Acide chlorogénique	0,17	1,7	10	0,22	0,75	3,4
Catéchine	6	2,5	0,4	7	1,4	0,2
Quercétol	–	–	–	0,13	1,9	14,6
Rhamnétol	–	–	–	0,3	2,2	7,3
Fisétol	–	–	–	0,4	1,9	4,7
Taxifoline	3,5	1,3	0,37	5,5	1,5	0,27
Lutéolol	–	–	–	0,5	1,65	3,3
Quercitroside	–	–	–	4	0,49	0,12
Rutoside	–	–	–	3	1,6	0,5

(*) Les valeurs de K_m et de $V/2$ données dans le tableau doivent être affectées respectivement des coefficients 10^{-4} M et 10^{-4} M/2.

noliques — et de l'acide chlorogénique dont la configuration moléculaire est semblable — qu'à celle des *o*-diphénols plus simples. Il était connu que l'acide chlorogénique est présent dans la Pomme de terre en quantités relativement élevées, et que la catéchine, le quercétol et l'acide chlorogénique sont des substrats possibles de l'enzyme de Pomme de terre ([5]). Les résultats obtenus dans ce travail montrent que l'acide chlorogénique et les flavonols *o*-diphénoliques sont bien meilleurs substrats de cette enzyme que ne l'est le pyrocatéchol. L'acide chlorogénique paraît occuper une place privilégiée en raison de sa solubilité dans l'eau, de sa haute spécificité vis-à-vis de l'enzyme et de son indice de renouvellement élevé. D'un autre point de vue, les résultats montrent que ces composés sont doués d'une haute activité de coenzyme de la polyphénoloxydase en présence d'acide ascorbique.

([1]) J. LAVOLLAY, G. LEGRAND, G. LEHONGRE et J. NEUMANN, *Qual. Plant. mat. Vgeet.*, 3-4, 1958, p. 508.
([2]) J. LAVOLLAY, G. LEGRAND, G. LEHONGRE et J. NEUMANN, *Résumé des Communications du IVe Congrès international de Biochimie*, Vienne, 1958, p. 60.
([3]) D. KEILIN et T. MANN, *Proc. Roy. Soc.*, 125 B, 1938, p. 187.
([4]) F. KUBOWITZ, *Biochem. Z.*, 292, 1937, p. 221.
([5]) P. BARUAH et T. SWAIN, *J. Sc. Food Agric.*, 10, 1959, p. 125.

(*Laboratoire de Chimie agricole et biologique du Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèses des iodo-3 et diiodo-3.5 hydroxy-4 phényl N-méthyléthanolamine et certaines de leurs activités biologiques.* Note de MM. **Raymond Michel**, **Jacques Klepping**, **Henri Tron-Loisel** et **Roger Truchot**, présentée par M. Robert Courrier.

De nombreuses substances structuralement voisines de l'adrénaline ont été préparées (1). Parmi celles-ci la hydroxy-4 phényl N-méthyléthanolamine (I) ou synéphrine (2), (3), ne présentant plus qu'une fonction phénol, possède des activités sympathomimétiques analogues à celles de l'adrénaline, d'intensité plus faible mais de plus longue durée (4), (5). Nous nous sommes proposés de préparer les dérivés mono (II) et diiodé-(III) de (I). La présente Note est consacrée à la description de leurs synthèses et de quelques-unes de leurs propriétés physiologiques.

Synthèses. — L'iodation est effectuée en milieu ammoniacal au moyen d'une solution éthanolique d'iode. L'halogénation est assurée en O-et O'- de la fonction phénol libre dont le pouvoir orientateur est supérieur à celui de la chaîne latérale. Une recherche radiochromatographique préalable en présence de solution de ^{131}I a permis de déterminer les conditions les plus favorables à l'obtention de chacun de ces deux dérivés.

Cette étude montre que le rendement maximal de (II) est obtenu avec 3 at-g d'iode mais que, dans ces conditions, il apparaît en même temps 35 % de (III). Aussi, avons-nous préféré utiliser 1,75 at-g d'iode qui, bien que réduisant le rendement de (II), permet de l'obtenir accompagné seulement de 10 % de (III). Ce dernier se forme en faisant agir 5 at-g d'iode pour 1 mol-g de (I).

Iodo-3 hydroxy-4 phényl N-méthyléthanolamine. — A une solution de 4,3 mM de tartrate neutre de (I) dans 150 ml NH_4OH ($d = 0{,}92$) diluée aux 2/3 par H_2O est ajoutée en 2 h, par petites fractions et sous agitation une solution de 14,5 mM d'iode dans 75 ml d'éthanol à 95°. Après concentration sous vide partiel en atmosphère d'azote, le précipité chamois obtenu est repris par 40 ml d'éthanol absolu. Un léger insoluble est éliminé par centrifugation. Après avoir chassé l'alcool sous pression réduite et en atmosphère d'azote, il reste une huile rouge qui est dissoute dans 20 ml H_2O tiède. Un chromatogramme descendant en *n*-butanol, acide acétique, eau (4:1:5) sur papier Whatman 1 montre la présence de trois substances donnant une réaction de Pauly positive. L'isolement de (II) s'étant révélée impraticable par les méthodes ordinaires, nous avons opéré sa séparation par chromatographie sur colonne dans les conditions suivantes : la solution aqueuse est déposée sur une colonne de 50 cm de hauteur et 20 mm de diamètre remplie d'une résine échangeuse de cations du type acide fort (Dowex 50) préalablement transformée à l'état de sel ammoniacal par

passage de 300 ml NH_4OH 2 N après des lavages avec HCl 2 N puis H_2O. Les iodures non retenus sur la colonne sont éliminés par 50 ml H_2O puis les produits fixés sont élués sélectivement par des solutions ammoniacales (50 ml) de concentrations croissantes (0,1N—0,5N—N—1,25N—2N) (0,1N—0,5 N—N—1,25 N—2N). Les éluats sont recueillis par volumes de 1 ml à l'aide d'un séparateur de fractions. Une chromatographie sur papier est effectuée dans les conditions précédentes sur chaque échantillon. Il apparaît alors que l'éluat NH_4OH N renferme tout d'abord le corps (III) séparé et en quantités très faibles, puis (II) et enfin (I), quelques tubes intermédiaires contenant un mélange de ces deux derniers corps. Après repos de 48 h à la température du laboratoire, (II) s'insolubilise spontanément aussi bien dans les tubes où il est seul que dans ceux où il est souillé par (I). Les cristaux isolés (0,38 mM) sont constitués par (II) chromatographiquement pur. Recristallisés dans l'éthanol à 95° ils présentent les caractères analytiques suivants : réactions de Pauly et de Millon positives, réaction aux ions nitreux des orthodiiodophénols [6] négative, F 152-154° C (tube capillaire, non corrigé), R_f dans *n*-butanol, acide acétique, eau (4:1:5) = 0,66, analyse élémentaire calculée pour $C_9H_{12}O_2NI$, calculé %, C 36,8; H 40,9; N 4,78; I 43,3; trouvé %, C 36,2; H 3,92; N 4,59; I 43,6. Ce qui établit la structure de (II) comme étant la iodo-3 hydroxy-4 phényl N-méthyléthanolamine.

Diiodo-3.5 *hydroxy*-4 *phényl N-méthyléthanolamine.* — Une solution de 25 mM de I_2 dans 150 ml d'éthanol à 95° est ajoutée par petites fractions, en 2 h et sous agitation à une suspension de 10 mM de (I) sous forme de base dans 70 ml NH_4OH (d = 0,92) additionnés de 30 ml H_2O. (III) s'insolubilise spontanément dans le milieu réactionnel. Le précipité, lavé par H_2O froide, est purifié par une série de passages en milieu basique (NaOH 2N) puis reprécipitation en milieu acide (HCl N) jusqu'à pH 6,5. Ce produit (4,5 mM) présente les caractères analytiques suivants : réaction de Pauly positive, réaction de Millon négative, réaction aux ions nitreux (réaction des orthodiiodophénols) positive, F du chlorhydrate 156-159° C (tube capillaire, non corrigé), R_f dans les conditions précédentes 0,80, analyse élémentaire pour $C_9H_{12}O_2NI_2Cl$, calculé %, C 23,7; H 2,63; N 3,07; I 55,7; trouvé %; C 23,3; H 2,58; N 2,98; I 55,8. Ce qui est en accord avec la structure de la diiodo-3.5 hydroxy-4 phényl N-méthyléthanolamine.

Activités biologiques. — L'iodation en -3 et -3,5 renforce et prolonge les principales propriétés sympathomimétiques de (I). Chez le Lapin (II) présente un pouvoir hypertenseur double et (III) un pouvoir quadruple de celui de (I). Chez le Chien (II) n'est en général guère plus actif que (I) tandis que (III) montre un effet tensionnel qui atteint le double de celui de (I). A flèche hypertensive égale, la durée de la réponse donnée par (III) est quatre fois plus allongée que celle de l'adrénaline. D'une part, la répétition des injections aux doses utilisées pour établir les correspondances précédentes n'entraîne pas de diminution de la réponse pressive et, d'autre

part, (II) et surtout (III) administrés en perfusion continue permettent d'obtenir une élévation tensionnelle importante, soutenue, sans compensation en cours de perfusion ni hypotension secondaire. Ces modifications des propriétés hypertensives ne relèvent pas d'une éventuelle action adrénalinosécrétrice puisqu'on retrouve les mêmes résultats chez le Chien amyélé et après exclusion des glandes surrénales. Les dérivés iodés de (I) conservent donc leurs qualités sympathomimétiques caractérisées par une activité périphérique. Cette dernière a d'ailleurs été vérifiée au niveau de l'intestin isolé du lapin : on observe une action inhibitrice sur la motricité intestinale augmentée en intensité et en durée d'action dans les mêmes proportions que l'effet tenseur. Quant au rythme cardiaque, il paraît peu influencé par (II) et nettement ralenti par (III), l'atropine et la section des vagues diminuent ce ralentissement mais ne le suppriment pas. La consommation d'oxygène n'est pas modifiée par (II) et de faibles doses de (III) mais elle est diminuée par de fortes doses de (III) aussi bien chez le Rat euthyroïdien que chez le thyréoprive. Enfin chez le Chien amyélé il a été constaté que l'hypoventilation pulmonaire, classique après injection d'adrénaline, se retrouve d'une manière à la fois plus accentuée et plus prolongée après administration des dérivés iodés de (I).

(1) D. Bovet et F. Bovet-Nitti, *Structure et activités pharmacodynamiques des médicaments du système nerveux végétatif*, S. Karger, Bâle, 1948.
(2) D. R. P. 518.636, 569.149, Börhinger.
(3) Kindler et Petschke, *Arch. Pharm.*, 269, 1931, p. 605.
(4) Lasch, *Arch. exp. Path.*, 124, 1927, p. 231.
(5) H. Flecken, *Arch. exp. Path. und Pharmak.*, 168, 1932, p. 400.
(6) E. C. Kendall et A. T. Osterberg, *J. biol. Chem.*, 401, 1915, p. 165.

(*Laboratoires de Chimie pharmaceutique et de Physiologie de l'École nationale de Médecine et de Pharmacie de Dijon.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Localisation cellulaire différente de deux systèmes enzymatiques produisant de l'hydrogène sulfuré à partir de la cystéine dans le foie du Rat.* Note de Mlle **Fernande Chatagner**, Mmes **Bernadette Jollès-Bergeret** et **Julie Labouesse** (1), présentée par M. Georges Champetier.

La production d'hydrogène sulfuré à partir de la cystéine par le foie du Rat est effectuée par deux systèmes enzymatiques dont la localisation cellulaire est différente. Les mécanismes mis en jeu par ces systèmes semblent également différents.

Nous avons montré (2) que, dans un homogénat de foie de Rat, la production d'hydrogène sulfuré à partir de la cystéine peut s'effectuer par l'intermédiaire d'une transamination suivie de la désulfuration de l'acide β-mercaptopyruvique ($COOH—CO—CH_2—SH$), puis d'une réduction en hydrogène sulfuré du soufre formé. Cependant plusieurs résultats obtenus par d'autres auteurs ne sont pas en accord avec ce mécanisme et suggèrent une désulfuration ou une désulfhydration plus directe de la cystéine (3), (4), (5). Poursuivant l'étude de ce problème, nous avons pu constater, au moyen de fractionnement d'homogénats de foie par centrifugation, qu'il existe vraisemblablement deux systèmes enzymatiques de production d'hydrogène sulfuré dont la localisation à l'intérieur de la cellule est différente.

Les conditions de mesure de la désulfuration de la cystéine ont été décrites précédemment (6). Les animaux utilisés ici sont des rats mâles de souche Wistar. Le foie, perfusé avec une solution refroidie de chlorure de sodium à 0,9 %, est broyé dans un appareil de Potter-Elvehjem avec trois fois son volume de saccharose à 8,5 %, à froid, ce qui donne l'homogénat. Un volume déterminé de l'homogénat est centrifugé pendant 2 h 30 mn à 3 h à 25 000 g dans une centrifugeuse refroidie (une centrifugation de 4 h dans les conditions d'autres auteurs (7) nous a donné les mêmes résultats), ceci permet d'obtenir un surnageant et un culot. Le surnageant est amené, avec la solution de saccharose, à un volume égal à celui de l'homogénat utilisé au départ; le culot est lavé avec la même solution, centrifugé, puis le nouveau culot obtenu est homogénéisé dans le saccharose à 8,5 % et amené également au volume de l'homogénat initial. Le tableau I donne les résultats obtenus, exprimés en microgrammes de H_2S formés en 30 mn par 2 ml de chaque préparation enzymatique (homogénat, surnageant, culot lavé).

On constate d'abord que, avec l'homogénat, on observe une accélération de la réaction par le phosphate de pyridoxal (PLP) et par l'acide α-cétoglutarique, ce qui est en accord avec les résultats précédents (2). On constate également qu'il existe une production de H_2S à la fois dans le

surnageant et dans le culot. Mais, avec le culot, la production de H_2S est pratiquement nulle en présence de cystéine ou de cystéine + PLP, et ne devient importante que par addition d'acide α-cétoglutarique; au contraire, avec le surnageant, la réaction n'est pas négligeable en présence de cystéine seule, n'est pas sensible à l'addition d'acide α-cétoglutarique mais est fortement augmentée par l'introduction de PLP.

TABLEAU I.

Production d'hydrogène sulfuré à partir de cystéine par diverses préparations de foie de Rat.

	Homogénat.				Culot.				Surnageant.			
Exp. Nº	Cyst.	+PLP.	+α-céto.	+α-céto +PLP.	Cyst.	+PLP.	+α-céto.	+α-céto +PLP.	Cyst.	+PLP.	+α-céto.	+α-céto +PLP.
I..........	50	87	94	132	7	9	91	104	27	61	25	55
II.........	32	71	89	112	8	8	83	95	24	36	24	40
III........	43	70	69	100	18	10	72	83	27	31	22	35
IV........	38	78	72	99	-	-	-	-	45	75	46	69

Cyst., mesure de la désulfuration en présence de cystéine seule;
+PLP, mesure de la désulfuration en présence de cystéine + phosphate de pyridoxal;
+α-céto, mesure de la désulfuration en présence de cystéine + acide α-cétoglutarique;
+α-céto+PLP, mesure de la désulfuration en présence de cystéine + acide α-cétoglutarique + phosphate de pyridoxal.

Il semble difficile de penser que le dégagement d'hydrogène sulfuré observé avec le surnageant provient de la présence d'une certaine quantité d'acide β-mercaptopyruvique formé dans l'homogénat avant le fractionnement car, si cela était, l'addition de PLP ne devrait pas augmenter le phénomène [8]; d'autre part, après dialyse du surnageant pendant une nuit, à froid, contre de l'eau distillée contenant 0,002 % de bicarbonate de sodium, on obtient les mêmes résultats qu'avec le surnageant non dialysé, or la dialyse éliminerait l'acide β-mercaptopyruvique éventuellement présent. La dialyse supprime également les autres acides α-cétoniques et, de ce fait, l'hypothèse d'une production de l'hydrogène sulfuré dans le surnageant par un mécanisme de transamination ne peut pas être retenue. Enfin, si le surnageant est placé pendant quelques minutes au bain-marie bouillant avant emploi, la production d'hydrogène sulfuré est supprimée. Cet ensemble de résultats nous conduit à penser qu'il s'agit bien, dans le surnageant, d'une réaction enzymatique différente de celle observée avec le culot. En effet, avec le culot, la présence d'acide α-cétoglutarique est indispensable pour que la production de H_2S ait lieu, ce qui permet bien de retenir l'hypothèse d'une transamination de la cystéine comme première étape du mécanisme de désulfuration. De plus, cette transaminase semble saturée en coenzyme (l'addition de PLP n'augmente que peu le phénomène) et paraît posséder une affinité assez forte pour le coenzyme : des mesures de désulfuration faites sur le culot, dialysé dans les mêmes conditions que celles décrites pour le surnageant, donnent des résultats semblables à ceux obtenus avec le culot non dialysé.

Il y aurait donc deux systèmes enzymatiques de production de H_2S, l'un existant dans le surnageant cytoplasmique et qui correspondrait à une désulfuration directe de la cystéine, l'autre existant dans les fractions particulées et produisant de l'hydrogène sulfuré grâce à l'ensemble des réactions précédemment décrites ([2]). Selon les préparations de foie employées par les différents auteurs, on aurait affaire à l'un ou l'autre de ces phénomènes ou à la résultante des deux, ce qui expliquerait, en partie au moins, les controverses concernant et la nature des produits formés parallèlement à l'hydrogène sulfuré, et le mécanisme de la réaction. Selon certains auteurs ([7]), la formation d'hydrogène sulfuré à partir de la cystéine dans le foie du rat a lieu dans le surnageant cytoplasmique et cette formation est accrue par addition de microsomes, l'activation étant proportionnelle à la quantité de microsomes ajoutés. Ces résultats ne sont pas en désaccord avec l'existence de deux mécanismes de production de H_2S dans le foie. Ce double phénomène se retrouverait aussi chez *Escherichi coli*; en effet, il a été montré ([9]) que la production de H_2S à partir de la cystéine dans des cellules de ce microorganisme est associée aux particules et que l'addition d'acide α-cétoglutarique augmente le niveau de la réaction; ultérieurement, il a été obtenu ([10]), à partir de ce même microorganisme, une « désulfhydrase » soluble, non activable par l'acide α-cétoglutarique, mais qui, au contraire, est dans certains cas inhibée par cette substance.

Une purification de l'enzyme du surnageant du foie est en cours, ainsi que l'analyse des produits formés en même temps que l'hydrogène sulfuré par cette enzyme.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Christiane Portemer.

(2) F. Chatagner et G. Sauret-Ignazi, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 415.

(3) F. Chatagner et B. Bergeret, *Ann. Nutrition et Aliment.*, Paris, 9, 1955, p. 93.

(4) A. Meister, *Biochemistry of Amino acids*, publié par Academic Press, New York, 1957, p. 316.

(5) L. Young et G. A. Maw, *The Metabolism of Sulphur Compounds*, publié par Methuen and Co Ed., Londres, 1958, p. 26.

(6) B. Jolles-Bergeret, J. Labouesse et F. Chatagner, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 51.

(7) R. M. Johnson, S. Albert et A. Reeves, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 88, 1955, p. 594.

(8) A. Meister, P. E. Fraser et E. V. Tice, *J. Biol. Chem.*, 206, 1954, p. 561.

(9) E. A. Delwiche, *J. Bacteriol.*, 62, 1951, p. 717.

(10) M. A. Metaxas et E. A. Delwiche, *J. Bacteriol.*, 70, 1955, p. 731.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté des Sciences, 96, *boulevard Raspail, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Chromatographie et électrophorèse quantitatives des nucléotides des acides ribonucléiques tissulaires. Relations chimiques entre acides ribo- et désoxyribonucléiques.* Note (*) de M. **Jean Montreuil**, Mlle **Paulette Derumez** et M. **Paul Boulanger**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les auteurs décrivent une méthode de dosage par chromatographie ou par électrophorèse sur papier des nucléotides des acides ribonucléiques tissulaires sans isolement préalable. Ils mettent en évidence une relation chimique entre les acides ribo- et désoxyribonucléiques.

L'étude de la composition des acides ribonucléiques *isolés* ne présente pas de difficultés particulières et de nombreux procédés d'analyse chromatographique ou électrophorétique ont été décrits. Cependant, les résultats obtenus par l'application des diverses méthodes présentent d'importantes divergences qui s'expliquent par la dégradation chimique ou enzymatique que subissent les acides ribonucléiques au cours de leur isolement et de leur purification. Aussi, plusieurs auteurs se sont-ils attachés à mettre au point des méthodes d'analyse chromatographique ou électrophorétique des acides ribonucléiques sans effectuer l'isolement préalable de ces composés (*voir* la revue générale de Boulanger et Montreuil) [1].

Nous avons nous-mêmes appliqué notre méthode de dosage chromatographique des ribonucléotides [2] à la détermination de la composition des acides ribonucléiques des tissus du Rat normal. Le mode opératoire est le suivant :

Les tissus sont soumis à une défécation trichloracétique, puis à une délipidation à l'aide d'un mélange éthéro-alcoolique maintenu à l'ébullition. La fraction protéique est ensuite hydrolysée par de la soude 0,5 N à 37° C pendant 24 h. La solution obtenue est amenée à pH 4-4,5 avec de l'acide formique et le précipité de protéines et d'acides désoxyribonucléiques est éliminé par centrifugation. La solution surnageante est purifiée par un passage sur un échangeur de cations (*Dowex* 50; forme *acide*). Le déplacement des ribonucléotides est effectué par un volume variable d'eau distillée. Le liquide effluent est concentré à un faible volume et soumis à l'*analyse chromatographique* (système-solvant : phénol/isopropanol/acide formique/eau [85 : 5 : 10 : 100]; papier Whatman n° 1) suivie d'un microdosage du phosphore nucléotidique, ou à l'*analyse électrophorétique* (tampon citrate 0,5 M de pH 3,5; 10 V/cm; 6 h; papier d'Arches n° 304 ou Whatman n° 1) suivie d'un dosage spectrophotométrique dans l'ultraviolet des nucléotides.

Nos résultats, rassemblés dans le tableau I, suggèrent les commentaires suivants :

1° les acides ribonucléiques *totaux* des différents tissus du Rat possèdent, comme les acides désoxyribonucléiques, — aux erreurs d'expérience près, — la même composition;

2° les rapports « purines/pyrimidines » et « $6 NH_2/6 CO$ » sont, comme dans le cas des acides désoxyribonucléiques, voisins de 1;

TABLEAU I.

Composition des acides ribonucléiques de divers tissus du Rat.

Nature du tissu.	Méthode de dosage (*).	Ribonucléotides (**). G.	C.	A.	U.	$\frac{\text{Purines}}{\text{Pyrimidines}}$.	$\frac{6NH_2}{6CO}$.
Cerveau..........	C	31,4	28,7	19,9	20	1,05	0,95
	E	29,5	31	18,7	20,6	0,94	0,99
Cœur............	C	31,3	28,8	20	19,9	1,05	0,95
	E	29,9	30,6	18,5	21	0,94	0,96
Foie.............	C	29,9	30,5	20	19,6	1	1,02
	E	29,9	30,9	19,2	19,9	0,97	1
Muscle...........	C	28	29,8	20,6	21,6	0,95	1,02
	E	29,2	30,6	19,4	20,5	0,95	1,01
Poumon	C	30,5	29,2	19,5	20,8	1	0,96
	E	29,6	30,4	19,3	20,7	0,96	0,99
Rate.............	C	31	30,4	19,2	19,4	1	0,98
	E	29,5	30	20	20,5	0,98	1
Rein.............	C	31	31	19,2	18,8	1	1
	E	29,5	30,5	19,3	20,7	0,96	0,99

(*) C, méthode chromatographique ; E, méthode électrophorétique.

(**) G, C, A, U désignent, respectivement, les acides guanylique, cytidylique, adénylique et uridylique.

3° la teneur en acides guanylique et cytidylique des acides ribonucléiques est identique à la teneur en acides adénylique et thymidylique des acides désoxyribonucléiques; il existe de même une correspondance étroite entre les acides adénylique et uridylique des acides ribonucléiques et les acides guanylique et cytidylique des acides désoxyribonucléiques (*voir* tableau II).

TABLEAU II.

Composition des acides désoxyribonucléiques de divers tissus du Rat.

Nature du tissu.	Désoxyribonucléotides (*). dG.	dC.	dA.	dT.	$\frac{\text{Purines}}{\text{Pyrimidines}}$.	$\frac{6NH_2}{6CO}$.	Références.
Cœur.........	20,2	20,9	29,7	29,1	1	1,05	(3)
Foie..........	20,84	21,4	27,9	30,1	0,95	1,03	(4)
Rate..........	22,90	20,1	29	28,2	1,08	0,962	(3)
Rein..........	21,80	20,3	28,2	29,8	1	0,945	(3)

(*) dG, dC, dA, dT désignent, respectivement, les acides désoxyguanylique, désoxycytidylique, désoxyadénylique et thymidylique.

Nos constatations sont donc en faveur de l'hypothèse d'une biosynthèse des acides ribonucléiques par « moulage » sur les molécules d'acides désoxyribonucléiques. Ils sont en désaccord avec les schémas de moulage proposés par Lockingen et De Busk (5) [appariement des ribonucléotides G, C, A, U avec, respectivement, les désoxyribonucléotides des molécules d'acide désoxyribonucléique (ADN) : dC, dG, dT, dA] et par Stent (6) [appariement des ribonucléotides G, C, A, U, respectivement, avec les « doublets nucléo-

tidiques » suivants des ADN : dC-dG, dG-dC, dT-dA, dA-dT]. Ils confirment, au contraire, l'hypothèse de Zubay (7) : appariement des ribonucléotides G, C, A, U, respectivement, avec les « doublets nucléotidiques » suivants des ADN : dT-dA ou dA-dT, dA-dT ou dT-dA, dG-dC ou dC-dG, dC-dG ou dG-dC.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) P. Boulanger et J. Montreuil, in *Chromatographie* de E. Lederer (*Monographies de Chimie organique*), 2, Masson, Paris, 1960, p. 471.

(2) P. Boulanger et J. Montreuil, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 784 et 791.

(3) W. J. Kleinschmidt et J. A. Manthey, *Arch. Biochem. Biophys.*, 73, 1958, p .52.

(4) K. Yamana et A. Sibatani, *Biochim. Biophys. Acta*, 41, 1960, p. 295.

(5) L. S. Lockingen et A. G. De Busk, *Proc. Natl. Acad. Sc., U. S.*, 41, 1955, p. 925.

(6) C. S. Stent, *J. Gen. Physiol.*, 38, 1955, p. 853; *Virology*, 2, 1956, p. 737; *Adv. Virus Res.*, 5, 1958, p. 95.

(7) G. Zubay, *Nature*, 182, 1958, p. 112.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille et Institut de Recherches sur le Cancer de Lille.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet du glucose sur la synthèse de l'aldolase dans les racines de Blé.* Note de Mme **Claire de Gournay-Margerie**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'activité aldolase, mesurée dans des extraits enzymatiques de racines de Blé isolées, est sous la dépendance de la concentration de glucose dans le milieu de culture.

J'ai été conduite à mesurer l'activité d'enzymes de la glycolyse et notamment de l'aldolase du fructose-1.6-diphosphate (FDP), dans les racines de Blé, à la suite des observations suivantes : lorsque ces racines, isolées et cultivées *in vitro*, soit en présence de glucose, soit en absence de source de carbone, sont mises ensuite en incubation avec du glucose $U^{14}C$, elles incorporent la même quantité de radioactivité dans l'ensemble des métabolites solubles dans l'éthanol à 50 %, mais la répartition de la radioactivité est différente ([1]). Si les esters phosphoriques des oses se marquent qualitativement et quantitativement avec la même vitesse dans les deux cas, il n'en est pas de même des corps en C_3; par exemple, l'α-alanine se marque trois fois plus vite lorsque la préculture a eu lieu en présence de glucose 5.10^{-2} M. En comparant les cartes radiochromatographiques, on est amené à supposer qu'en absence de glucose la glycolyse est modifiée parce qu'une des enzymes nécessaires pour former des métabolites en C_3 devient limitante. La triose-phosphate-déshydrogénase montre des variations selon la concentration du glucose dans le milieu de culture, mais elles sont faibles; de plus, cette enzyme étant très active par rapport à l'aldolase, elle ne devient jamais facteur limitant. Par contre, l'activité de l'aldolase est trois fois plus petite dans les racines privées de glucose que dans les racines cultivées pendant 30 h dans un milieu glucosé (10^{-1} M).

Des racines de Blé (*Triticum sativum*, var. Cappelle) provenant de germinations âgées de 3 jours, sont coupées à 1 cm de la coiffe et mises en culture sur un milieu liquide minéral dans des erlenmeyers agités mécaniquement ([1]). Après 4 h (temps 0), on ajoute au milieu de culture du glucose à la concentration 10^{-1} M (A) ou 10^{-3} M (B). Au cours de la culture, on prélève des lots d'environ 50 racines. Après lavage, les racines sont broyées dans l'acétone à — 15° C; les activités aldolase et triose-phosphate-déshydrogénase sont extraites des poudres acétoniques selon la technique de Stumpf ([2]). Les données du tableau I montrent que, la triose-phosphate-déshydrogénase n'étant jamais limitante, la vitesse de réduction du diphosphopyridine nucléotide (DPN) en présence de FDP ne dépend que de l'activité aldolase. La synthèse des protéines est mesurée dans les mêmes prélèvements par l'incorporation de ^{35}S fourni au milieu de culture, sous

forme de sulfate, au temps o. Les racines sont traitées par l'acide trichloracétique à 5 % à 100° C. L'insoluble est minéralisé selon la technique de Dohlman ([3]) et la radioactivité du sulfate est mesurée. La figure 1, montre l'évolution en fonction du temps de l'activité aldolase des racines cultivées sur glucose 10^{-1} M ou 10^{-3} M.

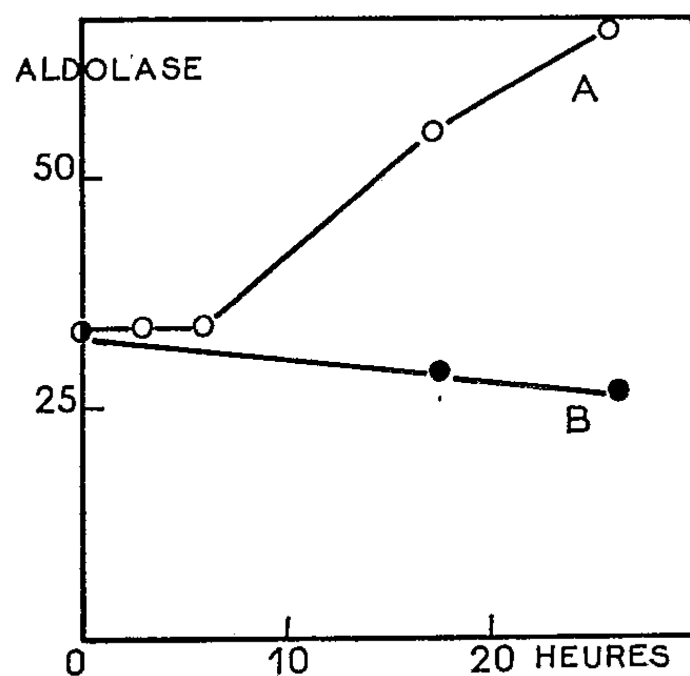


Fig. 1.

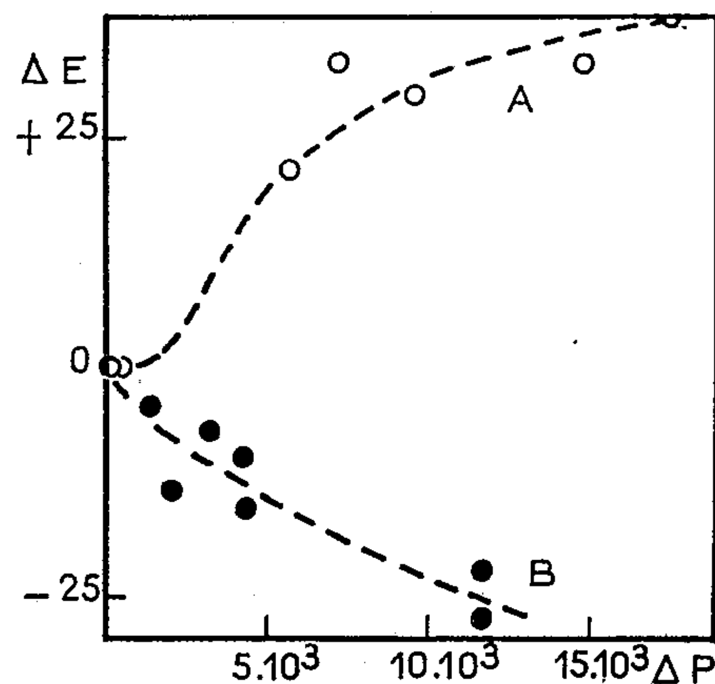


Fig. 2.

Fig. 1. — Évolution en fonction du temps de l'activité aldolase de racines cultivées avec du glucose 10^{-1} M (A) ou 10^{-3} M (B).
L'activité aldolase est représentée par la vitesse de réduction du DPN en millimicromoles par minute et pour 100 racines.
Conditions expérimentales du tableau.

Fig. 2. — Variation de l'activité aldolase en fonction de la synthèse protéique.
ΔE, variation de l'activité enzymatique, unités de la figure 1,
ΔP, variation de la radioactivité des protéines en impulsions par minute et pour 100 racines.

Mesure des activités aldolase et triose phosphate déshydrogénase.

Volume total des essais : 2,8 ml. La réduction du DPN est mesurée par la variation de densité optique de l'essai à 340 mμ.

Essai 1 : Tampon trihydroxyméthylaminométhane-HCl, pH 8,5 : 100 μM; fluorure de sodium : 50 μM; arseniate de sodium : 50 μM; DPN : 2 μM; extrait enzymatique dilué dans 1 ml de tampon bicarbonate de sodium $1,5.10^{-2}$ M, pH 7,2.

Essai 2 : Mesure de l'activité aldolase. Essai 1 + FDP (sel de sodium) : 5 μM.

Essai 3 : Mesure de l'activité triose phosphate déshydrogénase. Essai 2 + excès d'aldolase (aldolase de muscle, cristallisée, Light).

Essai.	Racines A.	Racines B.	$\frac{A-B}{B}$.
	Millimicromoles DPN réduit par minute et pour 100 racines.		
1. Extrait + DPN	0	0	–
2. Extrait + DPN + FDP	66	26	154 %
3. Extrait + DPN + FDP + aldolase...	340	275	24 %

Quelle hypothèse invoquer pour expliquer les différences d'activités observées ?

1° On décèle par l'étude physiologique des variations de l'activité fermentaire des racines A et B (expériences faites en collaboration avec M. B. Lejeune, non publiées) les mêmes variations de l'activité aldolase; ceci montre que les différences observées ne peuvent pas être imputées aux conditions d'extraction de l'enzyme.

2° Comme la vitesse de fermentation des racines B n'est pas modifiée, même après 3 h, lorsqu'elles sont placées en présence de glucose 10^{-1} M, on ne peut pas supposer que l'aldolase est activée par un produit du métabolisme glucidique des racines A.

3° Ainsi que l'indique l'incorporation de ^{35}S dans les protéines, la synthèse protéique est plus faible dans les racines B que dans les racines A. Cependant les taux différentiels de synthèse de l'aldolase de chaque culture sont très différents, positif pour les racines A, négatif pour les racines B, comme le montre la figure 2.

L'hypothèse la plus plausible est alors que, dans les cultures A, la synthèse de l'aldolase est induite par le glucose ou un produit de son métabolisme.

On connaît déjà, chez les plantes supérieures, quelques exemples d'enzymes inductibles. L'activation de la glycolique-oxydase par l'acide glycolique a été montrée dans les feuilles de céréales ([4]). La synthèse inductible de nitrate-réductase a été observée pendant la germination du riz et dans des fragments de feuilles de chou-fleur ([6]). Hageman et Arnon ([7]) ont observé l'induction par la lumière de la triose-phosphate-déshydrogénase à triphosphopyridine nucléotide des tiges de pois. On peut se demander, si, dans ce dernier cas, l'induction observée ne dépend pas de la formation de glucides par la photosynthèse. Le phénomène serait alors à rapprocher de celui décrit dans cette Note.

([1]) C. Margerie et C. Péaud-Lenoël, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).
([2]) P. K. Stumpf, *J. Biol. Chem.*, 182, 1950, p. 261.
([3]) C. H. Dohlman, *Arkiv. Kemi*, 11, 1957, p. 255.
([4]) N. E. Tolbert et M. S. Cohan, *J. Biol. Chem.*, 204, 1953, p. 639.
([5]) P. S. Tang et H. Y. Wu, *Nature*, 179, 1957, p. 1355.
([6]) E. J. Hewitt et M. M. Afridi, *Nature*, 183, 1959, p. 57.
([7]) R. H. Hageman et D. I. Arnon, *Arch. Biochem. Biophys.*, 57, 1955, p. 421.

(Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Esters-sulfates de stéroïdes hormonaux. Isolement et caractérisation dans les urines de l'ester-sulfate de 5 β-androstane 3 β-ol 17-one après administration de 5 β-androstane 3 β-ol 17-one (3 β-étiocholanolone) à un enfant.* Note (*) de MM. **Étienne-Émile Baulieu** et **Roméo Emiliozzi** [1], présentée par M. Léon Binet.

L'ester-sulfate de 5 β-androstane 3 β-ol 17-one (3 β-étiocholanolone) a été isolé des urines d'un enfant après administration *per orale* du stéroïde. L'identification repose sur les données de chromatographie et de spectrophotométrie infrarouge, sur les mesures chimiques de l'ester-sulfate et du 17-cétostéroïde et sur la caractérisation de la 3 β-étiocholanolone après solvolyse. Le métabolisme de la 3 β-étiocholanolone est décrit.

Nous décrivons l'isolement et la caractérisation de l'ester-sulfate de la 5 β-androstane 3 β-ol 17-one (3 β-étiocholanolone 3, β-E) dans les urines d'un enfant normal de 6 ans, ayant ingéré en 3 h 200 mg de 3 β-E. Celle-ci, synthétisée à partir de sarsasapogénine, était pure analytiquement, chromatographiquement et spectrophotométriquement dans l'infrarouge; F 153-155°, $[\alpha]_D^{20}$ + 89 ± 2° (C = 1, $CHCl_3$) [2].

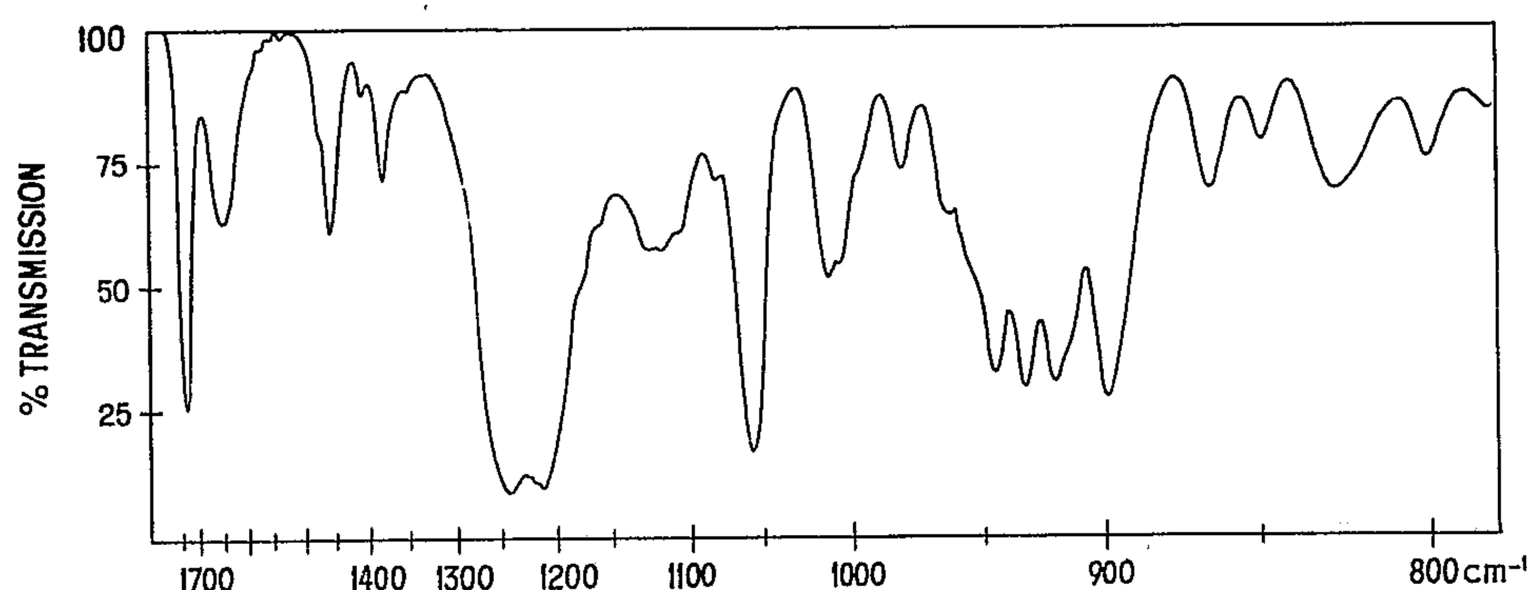
La 3 β-E a été isolée dans les urines humaines [3], [4] et mise en évidence après incubation de testostérone en présence de coupes de foie de poulet [5]. Aucun élément concernant sa conjugaison n'a été publié jusque-là.

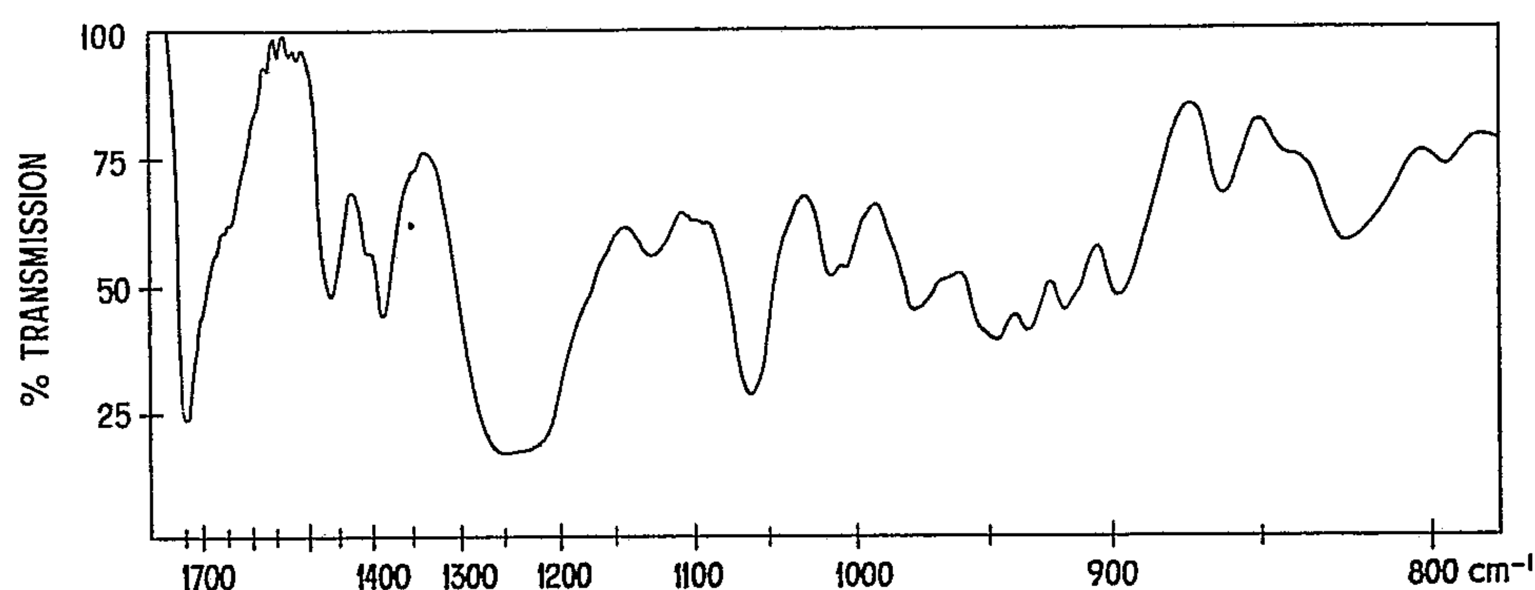
Les urines collectées pendant les 48 h suivant le début de l'ingestion ont été extraites par le mélange éthanol-éther (1-3, v/v) après addition de 50 % (p/v) de sulfate d'ammonium. Les trois quarts de l'extrait ont été chromatographiés sur alumine et les fractions éluées par l'éthanol-acétone 35-65 (v/v) contenant tous les esters-sulfates de 17-cétostéroïdes (17-CS) ont été réunies. Elles ont été rechromatographiées sur une colonne de 25 cm de haut et de 1 cm de diamètre de silice-célite (7-3, p/p) dans le système 5-10 modifié [6]. Les fractions contenant les sulfates de 17-CS ont été rassemblées, mises à sec et reprises par l'eau distillée. De nombreux pigments, rouges en particulier, ont été extraits par l'hexane et le dichlorométhane. On a encore rejeté des fractions ayant précipité de l'eau et du méthanol à + 4°, et le reste a été chromatographié à nouveau sur une colonne de silice-célite dans le système 5-10 modifié. Au cours de ces opérations, les esters-sulfates ont été analysés par chromatographie sur papier dans les systèmes isoamylique-ammoniaque-eau [7] et « 5-10 » [8]. Avec ce dernier système, l'ester-sulfate de 3 β-E a pu être différencié avec sûreté des esters-sulfates d'étiocholanolone et d'androstérone de polarités voisines. L'ion SO_4^{--} a été révélé après hydrolyse sur papier [9].

La dernière chromatographie en « 5-10 » sur silice-célite a permis de séparer l'ester-sulfate de 3 β-E d'une petite fraction d'ester-sulfate d'étiocholanolone et d'obtenir un spectre infrarouge (*fig.* 1) permettant de

l'identifier au corps de synthèse sous forme de sel de sodium, $+ 2H_2O$: F 148-151°. C_{19}, H_{33}, O_7, S, Na : théorique %, C 53,26; H 7,76; trouvé %, C 52,80; H 7,80 [10].

Cependant, le produit étant un peu jaune et la microcristallisation ayant échoué, le point de fusion n'a pu être déterminé. Le cation initial du sulfate n'a pas été déterminé. L'identité du produit a été confirmée par les mesures de 17-CS [11] et d'ester-sulfate [12] attestant la correspondance





En haut, ester-sulfate de 3 β-étiocholanolone, sel de sodium ($+ 2 H_2O$), corps de synthèse [10].
En bas, le produit extrait des urines.

moléculaire sulfate-17-CS et par solvolyse par l'acétate d'éthyle [13] qui a libéré exclusivement de la 3 β-E selon la chromatographie sur papier et la spectrophotométrie infrarouge.

D'autre part, l'ensemble des métabolites 17-CS de la 3 β-E ont été étudiés après des chromatographies des stéroïdes conjugués et libres et des hydrolyses sélectives, en mesurant les 17-CS, l'acide glucuronique conjugué et les esters-sulfates : 36 mg de sulfate de 3 β-E représentant 13,5% du produit administré, 4 mg de sulfate d'étiocholanolone (1,5 %) et 20 mg de glucuronide d'étiocholanolone (7,5 %) ont été trouvés dans les urines de 48 h suivant l'ingestion, compte tenu des métabolites endogènes mesurés sur une urine de base. Le 3ᵉ jour, l'élimination des 17-CS n'était plus que de 3 mg. Au total, il y avait moins de 0,3 mg de 3 β-E glucuroconjuguée.

Aussi cette observation soutient-elle la thèse de la sulfoconjugaison quasi exclusive des 3 β-hydroxy-stéroïdes. Au contraire, la majorité de l'étiocholanolone est glucuroconjuguée ([6]). Il semble que la très faible récupération de 3 β-E après son administration signalée par Kappas ([14]) soit due à l'effet drastique de l'hydrolyse acide.

L'ester-sulfate de 3 β-E est le 5e ester-sulfate de 17-CS identifié dans les urines ([15]), ([16]), ([17]), ([6]); ceci démontre en particulier que tous les 5ξ-androstane 3ξ-ol 17-one peuvent être sulfoconjugués par l'organisme, mais le processus reste mineur pour les deux 5ξ-androstane 3α-ol 17-one.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

([1]) Avec l'aide technique de Mlle C. Corpechot.

([2]) T. Reichstein et A. Landon, *Helv. Chem. Acta*, 24, 1941, p. 955.

([3]) S. Lieberman, D. K. Fukushima et K. Dobriner, *J. Biol. Chem.*, 182, 1950, p. 299.

([4]) D. K. Fukushima et T. F. Gallagher, *J. Biol. Chem.*, 229, 1957, p. 85.

([5]) L. T. Samuels, *Rec. Prog. Horm. Res.*, 4, 1949, p. 65.

([6]) E. E. Baulieu, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4219.

([7]) G. Cavina et L. Tentori, *Bull. Soc. Ital. Biol. Sper.*, 32, 1952, p. 1109.

([8]) E. E. Baulieu, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 60, 1960, p. 900.

([9]) J. J. Schneider et M. L. Lewbart, *J. Biol. Chem.*, 222, 1956, p. 787.

([10]) R. Emiliozzi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 913.

([11]) N. H. Callow, R. K. Callow et C. W. Emmens, *Biochem. J.*, 32, 1958, p. 1312.

([12]) O. Crépy et F. Rulleau-Meslin, *Rev. Franç. Ét. Clin. Biol.*, 5, 1960, p. 283.

([13]) S. Burstein et S. Lieberman, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 331.

([14]) A. Kappas, L. Hellman, D. K. Fukushima et T. F. Gallagher, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 18, 1958, p. 1043.

([15]) E. H. Venning, M. M. Hoffman et J. C. S. Brown, *J. Biol. Chem.*, 146, 1942, p. 369.

([16]) P. L. Munson, T. F. Gallagher et F. C. Koch, *J. Biol. Chem.*, 152, 1944, p. 67.

([17]) E. E. Baulieu, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3493.

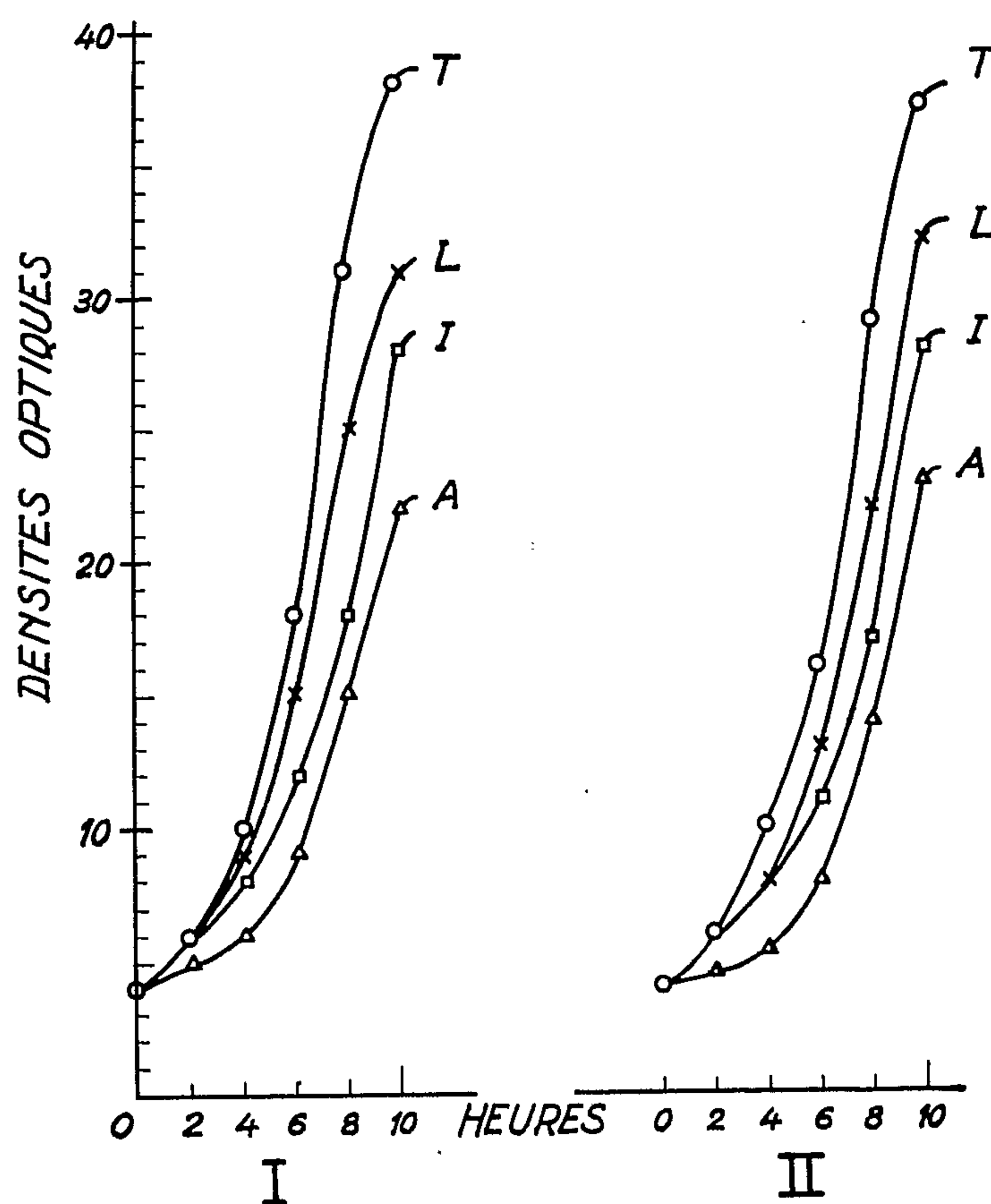
([18]) S. Weinmann et Mme J. Weinmann (spectrophotomètre PEC 13, pastille de Br K, prisme Na Cl).

(*Faculté de Médecine. Chimie médicale, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Actions inhibitrices des antipodes non naturels de la leucine, de l'isoleucine et de l'alloisoleucine sur la croissance de* Salmonella enteritidis *et* d'Escherichia coli *Monod.* Note (*) de M. **Jacques Nicolle** et Mlle **Josette Walle**, présentée par M. Jacques Trefouël.

Pour une même proportion le pouvoir inhibiteur va en croissant dans l'ordre : D (+)-leucine, D (—)-isoleucine, D (—)-alloisoleucine. Les souches utilisées n'ont pu s'adapter à la D (—)-alloisoleucine, laquelle par contre s'est montrée exaltante pour de faibles proportions.

Nous avons expérimenté avec une souche de *Salmonella enteritidis* et une souche d'*Escherichia coli* Monod, en présence des antipodes optiques non naturels des aminoacides suivants : leucine, isoleucine et alloisoleucine, introduits séparément en diverses proportions dans notre milieu synthétique habituel ([1]) (contenant du D (+) — glucose et du sulfate d'ammoniaque, comme sources de carbone et d'azote). Les variations de croissance étaient observées au moyen de l'appareil de Coleman.



T, témoin; L, D (+)-leucine; I, D (—)-isoleucine; A, D (—)-alloisoleucine.
Proportion 0,50 ‰.
I. *Salmonella enteritidis*. II. *Escherichia coli* Monod.

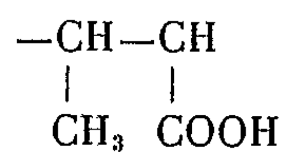
1° Pour une proportion de 0,50 °/₀₀ de chacun des aminoacides, nous avons obtenu un ralentissement très net de la croissance et de plus en plus important dans l'ordre : D (+)-leucine, D (—)-isoleucine, D (—)-alloisoleucine, comme on peut le voir sur les courbes que nous présentons.

2° Nous avons pu provoquer un arrêt total du développement des cultures en faisant intervenir les proportions suivantes D (+)-leucine à 8,50 °/₀₀; D (—)-isoleucine à 8,0 °/₀₀; D (—)-alloisoleucine à 2,50 °/₀₀. Nous retrouvons le classement précédent.

3° Pour ce qui concerne la D (—)-alloisoleucine, nous n'avons pu arriver à adapter nos souches à pousser normalement en présence de cet antipode.

4° Comme nous l'avions déjà montré ([2]) pour d'autres aminoacides pour des quantités très faibles, la D (—)-alloisoleucine (ici 0,006 °/₀₀) présente une action légèrement exaltante, alors que l'action inhibitrice cesse de se manifester vers 0,08 °/₀₀.

Il est intéressant de constater que l'alloisoleucine diastéréoisomère de l'isoleucine, par rapport au chaînon



possède un pouvoir inhibiteur bien plus important que l'isoleucine.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

([1]) A. Lwoff, F. Nitti et Mme Tréfouël, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 67, 1941, p. 177.

([2]) J. Nicolle, *Rev. Path. Géné.*, 692, 1957, p. 1487.

PHARMACOLOGIE. — *Effet histaminogène de la morpholinéthylmorphine.* Note de M. Raymond Cahen et Mlle Simone Aubron, présentée par M. Léon Binet.

Une étude précédente [1] a montré que la morpholinéthylmorphine (MEM) exerce une action hypotensive qui ne s'observe qu'après une période de latence et donne lieu à tachyphylaxie. Une similitude de tels effets avec ceux des substances histaminogènes nous a conduit à rechercher si MEM était capable de libérer une substance histaminique de la même façon que la morphine [2], [3].

Méthode. — On a utilisé trois tests différents : 1° Diminution de l'effet tensionnel par un agent antihistaminique sur le chien normotensif; en raison de l'apparition de tachyphylaxie on a dû comparer sur le même chien à une semaine d'intervalle, après suture de la plaie et traitement antibiotique, l'effet de MEM avant et après mépyramine; 2° Apparition d'œdème selon le test d'Halpern [4] et augmentation de la perméabilité capillaire mesurée par la technique de Parratt et West [5]; 3° Présence dans le sang de substances histaminiques et évaluation quantitative par détermination de l'effet contracturant sur l'iléon isolé de cobaye.

Résultats. — 1° *Diminution de l'effet hypotenseur par un agent antihistaminique.* — Sur six chiens normotensifs, la chute tensionnelle produite par injection intraveineuse de 4 mg/kg de MEM est sensiblement moindre si l'on administre auparavant 10 mg/kg de chlorhydrate de mépyramine qui diminue de 80 % en moyenne l'effet de 10 µg d'histamine. Des résultats analogues s'observent vis-à-vis de l'effet hypotenseur de 2 mg/kg de chlorhydrate de morphine administré par voie intraveineuse.

2° *Apparition d'œdèmes et mesure de la perméabilité capillaire.* — *a.* Chez six chiens, l'injection, soit de 4 mg/kg de MEM par voie intraveineuse, soit de 1,5 mg/kg de MEM par voie sous-cutanée, produit une coloration rouge pourpre de la peau ainsi qu'un œdème manifeste des lèvres, du museau et du coussinet des pattes. Chez 24 rats, l'injection sous-cutanée de 0,5 à 2 mg/kg produit également une réaction inflammatoire accompagnée d'œdème du museau, de la langue, du scrotum et des pattes. *b.* Déterminé par la méthode de Parratt et West [5], l'effet est sensiblement identique en intensité et en durée pour 2 mg/kg de MEM et 4 mg/kg de morphine.

3° *Présence dans le sang de substances histaminiques.* — *a.* L'injection intraveineuse à un chien A de 5 ml de sang artériel prélevé sur un chien B ayant reçu 2 à 20 mn auparavant 4 mg/kg de MEM par voie intraveineuse, produit une chute tensionnelle chez le chien A. *b.* Le plasma prélevé dans la veine fémorale de six chiens chloralosés dans les minutes qui suivent

l'injection dans l'artère fémorale ipsilatérale de 4 mg/kg de MEM montre un accroissement variable mais net de l'histaminémie. Pour une valeur en histamine nulle ou de l'ordre de 0,05 μg/ml avant MEM, le plasma exerce une contracture qui correspond à 0,50 μg après 3 à 12 mn, 0,25 μg

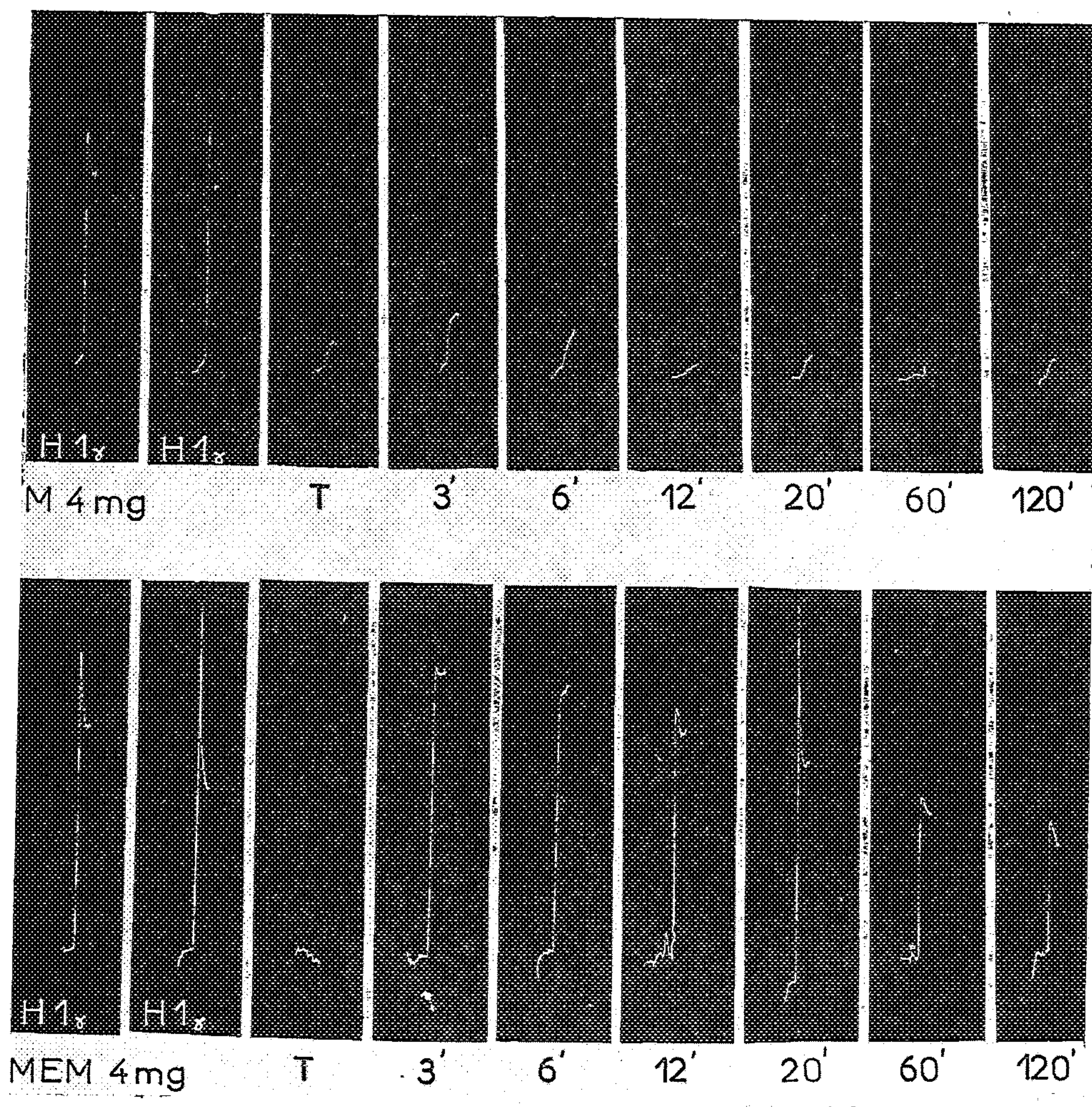


Fig. 1. — Effet sur l'iléon de cobaye du sang artériel de chien recevant morphine et MEM (intraveineuse).

Tracé supérieur M : Plasma prélevé après morphine, 4 mg/kg. En H, 1 μg histamine/60 ml Tyrode. En T, plasma prélevé avant M. Effet contracturant sur l'iléon de cobaye du plasma prélevé après 3 à 120 mn.

Tracé inférieur MEM : Plasma prélevé après MEM, 4 mg/kg.

après 15 à 30 mn et encore 0,20 μg 60 à 120 mn plus tard. On s'est assuré qu'il s'agissait bien de substance histaminique : l'addition de mépyramine au bain inhibe la réponse de l'iléon de cobaye; l'atropine reste inactive. Sur six chiens étudiés à une semaine d'intervalle, l'histaminémie n'est que de 0,10 μg, 6 à 15 mn après l'injection de 4 mg de chlorhydrate de morphine et disparaît chez quatre chiens 20 mn après l'injection, ce qui

confirme les résultats de Feldberg et Paton ([3]). La figure 1 illustre les résultats obtenus dans un essai.

CONCLUSIONS. — 1° La libération d'une substance histaminique après administration de morpholinéthylmorphine (MEM) sur le Chien et le Rat a été établie par quatre méthodes : *a.* diminution de l'effet hypotenseur de MEM après administration d'un agent antihistaminique; *b.* apparition d'œdème et de réactions inflammatoires; *c.* chute de la pression d'un chien normal par injection du sang d'un autre chien recevant MEM; *d.* effet contracturant sur l'iléon isolé de cobaye du plasma d'un chien recevant MEM par voie intra-artérielle.

2° L'effet histaminogène de MEM a été observé après administration par voie capable d'exercer un effet rapide.

3° L'effet histaminogène de MEM apparaît plus intense et plus durable que celui de la morphine.

(1) R. CAHEN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3530.
(2) T. SOLLMAN et J. D. PILCHER, *J. Pharm. Exp. Ther.*, 9, 1917, p. 309.
(3) W. FELDBERG et W. D. R. PATON, *J. Phys.*, 111, 1950, p. 19.
(4) B. N. HALPERN et M. BRIOT, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 643.
(5) J. R. PARRATT et G. B. WEST, *Brit. J. Pharm.*, 13, 1958, p. 65.

(*Centre de Recherches Lafon, Maisons-Alfort.*)

PHARMACOLOGIE. — *Action curarisante de quelques sels biquaternaires d'α-ω-bis-(alcoyl-1-pipérazinyl-4) polyalcanes.* Note de

MM. **Jacques-R. Boissier**, **Roger Ratouis**, **Claude Dumont** et Mlle **Jeannette Pagny**, présentée par M. Léon Binet.

De nouveaux curares de synthèse bis-ammoniums quaternaires dérivés de la pipérazine ont été synthétisés. L'étude pharmacologique a mis en évidence une activité intense chez certains dérivés dont la structure s'écarte des données classiques admises généralement.

Les propriétés curarisantes des curares de synthèse bis-ammoniums quaternaires sont bien connues; l'étude des relations structure-activité a montré l'importance de l'écartement des fonctions ammoniums quaternaires et de la nature de la chaîne intermédiaire qui les relie [1], [2], [3].

Nous avons synthétisé quelques sels biquaternaires d'α-ω-bis-(alcoyl-1-pipérazinyl-4) polyalcanes. Il s'agit de molécules symétriques, caractérisées par la fixation aux deux extrémités d'une chaîne hydrocarbonée saturée linéaire de deux radicaux pipéraziniums. La présence de deux azotes dans chacun des deux cycles pipéraziniques permet d'obtenir, suivant la méthode de préparation qui sera publiée par ailleurs, la diquaternisation symétrique, soit sur les atomes d'azote 1-1′ [formule (I)], soit sur les atomes 4-4′ [formule (II)]. Les composés résultant sont à la fois des sels diquaternaires et des diamines tertiaires : les deux types ne diffèrent que par la position relative des deux groupes de fonctions,

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!>\! \overset{+}{N} \langle \;\; \rangle N-(CH_2)_n-N \langle \;\; \rangle \overset{+}{N} \!<\! \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \qquad 2X^-$$

(I)

$$R-N \langle \;\; \rangle \underset{R'}{\overset{+}{N}}-(CH_2)_n-\underset{R'}{\overset{+}{N}} \langle \;\; \rangle N-R \qquad 2X^-$$

(II)

Ces produits s'éloignent donc du schéma classique des curares bis-ammoniums quaternaires du type décaméthonium.

L'activité curarisante a été recherchée au moyen du test sur le Poussin. Elle a été évaluée par la méthode classique de la chute de la tête chez le Lapin, et étudiée par enregistrement des modifications des contractions musculaires du muscle tibial (Lapin) ou du muscle gastrocnémien (Poulet), consécutivement à la stimulation électrique du nerf sciatique.

Les produits essayés ont toujours été administrés par voie intraveineuse.

Formule.	Code SD.	n.	R.	R'.	X.	F °C maq.	Test Poussin IA (*).	Test Poussin TC (**).	Chute tête Lapin dose : mg/kg.	Préparation nerf muscle: Lapin IA (*).	Préparation nerf muscle: Poulet IA (*).	Préparation nerf muscle: Poulet TC (**).	DL_{50} IV souris (mg/kg).
	211-01	1	CH_3	CH_3	I	306	0	-	-	ø	-	-	-
	211-02	2	CH_3	CH_3	I	340	1	(A)	45-50	ø	1	(I)	>10
	211-03	3	CH_3	CH_3	I	300	1	(A)	30-45	1	1	(I)	>10
	211-20	4	CH_3	CH_3	I	304	1	(A)	15-20	1	1	(I)	>10
	211-05	6	CH_3	CH_3	I	263	2	(C)	3-4	1	3	(C)	10
	211-36	6	C_2H_5	C_2H_5	I	187	2	(A)	3-5	-	2	(I)	-
(I)....	211-04	10	CH_3	CH_3	I	257	3	(C)	1,7 -2	2	3	(C)	2,7
	211-06	-	CH_3	CH_3	Br	312	3	(C)	0,3 -0,4	2	3	(C)	2,1
	211-10	-	CH_3	C_2H_5	I	179	2	(A)	0,2 -0,4	2	2	(I)	2,5
	211-21	-	CH_3	C_2H_5	Br	217	2	(A)	0,8 -1,2	2	2	(I)	-
	211-34	-	C_2H_5	C_2H_5	I	155	2	(A)	4-5	2	2	(I)	4,5
	211-11	-	CH_3	$CH_2C_6H_5$	Cl	285	3	(A)	0,7 -0,8	3	3	(I)	0,5
	211-40	16	CH_3	CH_3	I	254	3	(A)	0,15-0,25	3	3	(I)	0,7
	211-41	-	CH_3	C_2H_5	I	176	3	(A)	0,25-0,35	3	2	(I)	0,7
	211-28	4	CH_3	CH_3	I	257	0	-	85-90	ø	ø	-	>10
	211-31	-	C_2H_5	C_2H_5	I	220	ø	-	67-74	1	ø	-	-
	211-27	6	CH_3	CH_3	Br	245	1	(A)	27-30	1	ø	-	>10
	211-32	-	C_2H_5	C_2H_5	Br	227	1	(A)	-	1	ø	-	-
(II)...	211-22	10	CH_3	CH_3	I	187	2	(A)	3-4	2	-	-	-
	211-07	-	CH_3	CH_3	Br	205	3	(A)	2-3	2	2	(I)	6,1
	211-24	-	C_2H_5	C_2H_5	I	158	3	(A)	3-3,5	-	-	-	-
	211-23	-	C_2H_5	C_2H_5	Br	152	3	(A)	2,5 -2,8	2	2	(I)	3,4
	211-42	16	C_2H_5	C_2H_5	Br	166	3	(A)	0,8 -1,2	2	-	-	1,5
d-tubocurarine chlorhydrate							3	(A)	0,18-0,22	3	3	(I)	0,155
Succicurarium iodure							4	(C)	-	3	4	(C)	-

(*) Indice d'activité (IA) chiffré de 0 à 4 d'après la dose (mg/kg) entraînant la curarisation par voie intraveineuse.

4............ 0,01-0,1 1............ 10-50

3............ 0,1 -1 ø............ Activité nulle

2............ 1 -10

(**) Type de curarisation (TC) : A, atonie; C, contracture; I, inhibition.

Le 211-02 a déjà été préparé par R. Hazard et ses collaborateurs (4).

Les résultats sont présentés dans le tableau et conduisent aux commentaires suivants :

a. L'activité curarisante des composés homologues de chaque série (par exemple chez lesquels $R = R' = CH_3$), augmente régulièrement avec les valeurs croissantes de *n*. Il convient à cet égard de souligner que le maximum d'effet n'est pas atteint lorsque le nombre d'atomes (C ou N), séparant les fonctions quaternaires, est égal à 10 (SD 211-20) comme cela a lieu en général.

b. Les composés de la série I chez lesquels $R = R' = CH_3$ et $n = 2, 3, 4$ et 16 sont du type curarimimétique alors que ceux chez lesquels $n = 6$ et 10 sont du type acétylcholinomimétique (contracture chez le Poussin et le Poulet). Le remplacement d'un radical méthyle par un radical éthyle chez ces derniers fait apparaître d'ailleurs le caractère précédent.

Dans la série II, quels que soient R et R′, tous les composés sont du type curarimimétique.

c. La nature de l'halogène et des radicaux alcoyle influence l'intensité du pouvoir curarisant, sans qu'il soit possible d'établir une relation précise du rôle de chacun de ces deux facteurs.

d. L'augmentation de l'activité curarisante s'accompagne régulièrement d'une augmentation de la toxicité; toutefois, la marge entre la dose curarisante évaluée par différents tests et la dose toxique déterminée chez la Souris blanche est chez les composés étudiés relativement large, très supérieure à celle de la *d*-tubocurarine.

Une étude plus approfondie de cette nouvelle série de curares de synthèse pourra contribuer à une meilleure connaissance des rapports activité pharmacologique-structure chimique dans ce domaine.

(1) F. Bourillet, *Thèse Doct. Pharmacie (État)*, A. Legrand, Paris, 1959.

(2) J. Cheymol, *Actualités pharmacologiques*, 7e série, Masson et Cie, Paris, 1954.

(3) J. Cheymol et F. Bourillet, *Actualités pharmacologiques*, 13e série, Masson et Cie, Paris, 1960.

(4) R. Hazard, J. Cheymol, P. Chabrier, Y. Gay et P. Muller, *Thérapie*, 9, 1954, p. 314-323.

(*Faculté de Médecine de Paris, Institut de Pharmacologie.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité du métavanadate de sodium pour le Chien et le Lapin par perfusion intraveineuse.* Note de M. **Fernand Caujolle**, Mlle **Denise Meynier** et M. **Pham-Huu-Chanh**, présentée par M. René Fabre.

Par perfusion intraveineuse continue, le métavanadate de sodium est notablement plus toxique pour le lapin à l'état de veille que pour le chien chloralosé.

1. *Essais sur le Chien.* — L'agressivité du métavanadate de sodium pour le chien chloralosé a été étudiée par perfusion intraveineuse continue; une solution contenant 50 mM de $NaVO_3$, 4 H_2O pour 100 ml de sérum physiologique a été injectée dans le bout central de la saphène.

Les vitesses de perfusion ont été choisies de façon telle que les quantités de métavanadate de sodium administrées par kilogramme et par heure soient comprises entre 0,10 et 0,80 mM; au cours d'une même perfusion la vitesse d'administration demeurait constante. L'amenuisement des doses mortelles en raison de l'accroissement de la vitesse de perfusion s'observe, comme il est normal, mais dans le cas du métavanadate de sodium des facteurs subjectifs non encore élucidés (indépendants du sexe toutefois) interfèrent et s'affirment souvent prépondérants, ainsi qu'il ressort des résultats rapportés dans le tableau I. Un fait identique s'observe dans les mêmes conditions avec le tungstate de sodium.

Tableau I.

Vitesse de perfusion (mM/kg/h).	Nombre d'animaux.	Durée moyenne des essais (mn).	Doses mortelles moyennes (mM/kg).
De 0,10 à 0,25	6	204	0,612
De 0,25 à 0,40	9	69	0,324
De 0,40 à 0,65	6	63	0,526
De 0,65 à 0,80	3	29	0,357

La dose léthale, en 60 $\pm$ 20 mn, est de l'ordre de 0,47 mM/kg (moyenne de six animaux). La toxicité du métavanadate de sodium apparaît ainsi trois fois plus élevée que celle du chromate de sodium [1] et cinq fois plus élevée que celle du tungstate de sodium [2].

2. *Essais sur le Lapin.* — 23 lapins mâles de poids compris entre 1,70 et 2,95 kg, à l'état de veille, ont reçu par perfusion dans la veine fémorale une solution à 10 mM % de métavanadate de sodium dans du sérum physiologique.

Les vitesses de perfusion ont varié de 0,050 à 0,140 mM par kilogramme et par heure. Les résultats observés, bien groupés, sont réunis dans le tableau II.

La dose déterminant la mort en 60 ± 10 mn est de 0,100 mM/kg (moyenne de cinq animaux).

Des essais ont été effectués comparativement avec des lapins du même élevage vis-à-vis du chromate et du tungstate de sodium. La toxicité du métavanadate de sodium apparaît intermédiaire entre celle du tungstate et celle du chromate de sodium (résultats inédits) : le tungstate offrant le maximum d'agressivité.

Tableau II.

Vitesse de perfusion (mM/kg/h).	Nombre d'animaux.	Durée moyenne des essais (mn).	Doses mortelles moyennes (mM/kg).
De 0,050 à 0,079	3	161	0,182
De 0,080 à 0,094	3	78	0,193
De 0,095 à 1,109	8	47	0,079
De 1,110 à 0,140	9	20	0,042

Il est important de souligner que la toxicité du métavanadate de sodium par voie intraveineuse est cinq fois plus élevée pour le lapin à l'état de veille que pour le chien chloralosé; ces résultats infirment ceux de Lyonnet et coll. [3] et ceux de Hallion et Laran [4].

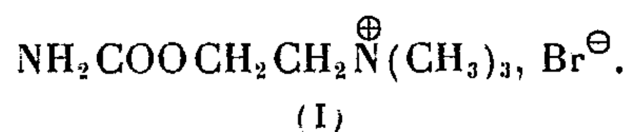
(1) F. Caujolle, D. Meynier et Pham-Huu-Chanh, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3762.
(2) F. Caujolle, D. Meynier et Pham-Huu-Chanh, *Soc. Pharm. Toulouse*, séance du 16 novembre 1959.
(3) Lyonnet, Martz et Martin, *Lyon-méd.*, 10, 1899, p. 289.
(4) Hallion et Laran, *C. R. Soc. Biol.*, 6, 1899, p. 479.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique et Pharmacodynamie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Activités curarisantes et spasmolytiques d'une série d'aminoesters d'acides carbamiques mono et disubstitués.* Note de MM. **Jean Cheymol, Pierre Chabrier, Alès Sekera, François Bourillet** et Mme **Yvonne Bradel-Gay**, transmise par M. Léon Binet.

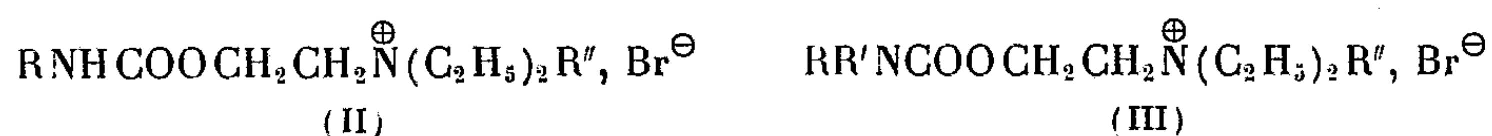
Les auteurs décrivent la préparation d'une série d'esters basiques des acides carbamiques monosubstitués et disubstitués et étudient leurs propriétés pharmacodynamiques. Parmi les 23 corps préparés plusieurs ont manifesté *in vitro* des activités spasmolytiques sur le spasme dû au chlorure de baryum supérieures à celles de la papavérine.

Nous avons montré [1] que si l'on remplace progressivement les radicaux « méthyl » de la carbamoylcholine (I) par des radicaux « éthyl » on obtient une série de composés dont les propriétés curarisantes et les propriétés cholinergiques sont très inégalement affectées.



$$NH_2COOCH_2CH_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3,\ Br^{\ominus}. \quad (I)$$

Dans cette Note nous étudierons les propriétés curarisantes d'une série de sels d'ammonium quaternaires, d'aminoesters d'acides carbamiques mono et disubstitués (II) et (III) et les propriétés spasmolytiques de ces mêmes composés (II) et (III) ainsi que celles des chlorhydrates des bases tertiaires dont ils dérivent (IV) et (V).



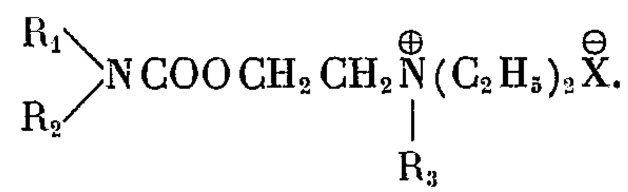
$$RNHCOOCH_2CH_2\overset{\oplus}{N}(C_2H_5)_2R'',\ Br^{\ominus} \quad (II) \qquad RR'NCOOCH_2CH_2\overset{\oplus}{N}(C_2H_5)_2R'',\ Br^{\ominus} \quad (III)$$



$$RNHCOOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2,\ ClH \quad (IV) \qquad RR'NCOOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2,\ ClH \quad (V)$$

Les sels d'ammonium quaternaires (II) et (III) ont été obtenus par action des bromures d'alcoyles sur les bases tertiaires correspondantes, préparées elles-mêmes, soit par action des isocyanates sur le diéthylaminoéthanol (base composés IV), soit par action du chlorure des acides carbamiques disubstitués sur le diéthylaminoéthanol (base composés V).

Essais pharmacologiques. — La toxicité a été étudiée par détermination de la DL_{50} Souris après injection intraveineuse. L'activité curarisante a été étudiée par perfusion veineuse lente chez le Lapin en déterminant la dose nécessaire pour obtenir la chute de la tête. L'activité spasmolytique



N° conventionnel.	R_1.	R_2.	R_3X.	F (°C).	DL_{50} i/v (mg/kg).	Activité curarisante (chute tête) (mg/kg).	Activité spasmolytique (Atropine = 100).	(Papavérine = 100).
1310 H. C...	C_4H_9	H	C_2H_5Br	56- 57	38	31	0,04	-
1325 H. C...	C_6H_{11}	H	C_2H_5Br	144-145	34	28	0,02	-
1313 H. C...	C_6H_5	H	C_2H_5Br	150	18	20	0,09	-
1314 H. C...	C_6H_5	H	$C_6H_5CH_2Br$	152-153	11	13	0,14	-
1315 H. C...	$C_6H_5CH_2CH_2$	H	C_2H_5Br	122	21	22	0,1	-
1312 H. C...	C_8H_{17}	H	C_2H_5Br	52- 57	6,8	6,7	1,5	850
1324 H. C...	$C_{12}H_{25}$	H	C_2H_5Br	92	22	13	16	1 600
1345 H. C...	C_4H_9	H	HCl	95- 96	115	-	0,02	-
1349 H. C...	C_6H_{11}	H	HCl	166-168	75	-	0,02	-
1351 H. C...	C_6H_5	H	HCl	144	48	-	Cholinerg. (*)	-
1353 H. C...	$C_6H_5CH_2CH_2$	H	HCl	90	60	-	0,03	-
1347 H. C...	C_8H_{17}	H	HCl	109	47	-	0,5	-
1348 H. C...	$C_{12}H_{25}$	H	HCl	117-118	38	-	1,5	630
1316 H. C...	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5Br	65- 69	26	26	0,05	50
1317 H. C...	C_4H_9	C_4H_9	C_2H_5Br	99,5	8	11	6,0	2 100
1318 H. C...	C_4H_9	C_4H_9	$C_6H_5CH_2Br$	99-100	7,3	5,5	0,11	200
1326 H. C...	C_6H_{11}	C_6H_{11}	C_2H_5Br	170-172	2,2	4,8	2,4	2 300
1319 H. C...	C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5Br	195	9,5	12	0,13	310
1320 H. C...	$C_6H_5CH_2CH_2$	$C_6H_5CH_2CH_2$	C_2H_5Br	119	6,5	6,5	0,38	570
1346 H. C...	C_4H_9	C_4H_9	HCl	88	38	-	3,0	1 000
1350 H. C...	C_6H_{11}	C_6H_{11}	HCl	190-193	22	-	2,4	1 100
1352 H. C...	C_6H_5	C_6H_5	HCl	180	43	-	4,5	770
1354 H. C...	$C_6H_5CH_2CH_2$	$C_6H_5CH_2CH_2$	HCl	112-114	10	-	0,14	400
Carbamoylcholine-bromure					0,38	0,2	Cholinerg.	-
d-tubocurarine-chlorure					0,2	0,14	-	-
Atropine-sulfate					87	-	100	3 800
Papavérine-chlorhydrate					33	-	0,08	100

(*) 2/100e de l'activité de l'acétylcholine.

a été étudiée sur l'iléon isolé de Cobaye contracturé par l'acétylcholine ou le chlorure de baryum, les activités relatives sur ce dernier test sont exprimées par rapport aux substances de référence utilisées : atropine et papavérine respectivement.

Les structures et les constantes des produits étudiés ainsi que les résultats des essais pharmacologiques sont rassemblés dans le tableau. Il en ressort que les dérivés quaternaires ne présentent que des faibles propriétés curarisantes. Au contraire plusieurs substances tantôt sels quaternaires, tantôt chlorhydrates ont montré des activités spasmolytiques intéressantes, surtout opposé au spasme musculotrope ($Ba\,Cl_2$). Dans la série des dérivés monosubstitués l'activité spasmolytique croît avec le nombre de carbones du substituant, dans la série des composés disubstitués les dérivés dibutylés et dicyclohexylés ont été trouvés les plus actifs. Les sels quaternaires ont

en général des activités plus grandes que les chlorhydrates des bases tertiaires correspondantes. La substance la plus avantageuse semble être le 1324 H. C. : contre le spasme acétylcholinique elle est six fois moins active que l'atropine, mais contre le spasme du chlorure de baryum elle a manifesté une activité 16 fois supérieure à celle de la papavérine.

Une étude plus approfondie de quelques dérivés de cette série est en cours.

(1) J. CHEYMOL, P. CHABRIER, A. SEKERA et Y. GAY, *Thérapie*, 15, 1960, p. 947-951.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

PARASITOLOGIE. — *Castrations parasitaires d'ovules d'*Ephedra *par des insectes*. Note (*) de M. **Michel Favre-Duchartre**, présentée par M. Raoul Combes.

Des ovules d'*Ephedra distachya* de pieds se développant sur des plages méditerranéennes sont parasités et rendus stériles par des larves de *Nematopogon cloacella* pondues au moment de la pollinisation. Ce sont, par contre, des Chalcidiens, qui sortent des graines castrées d'*E. distachya* de l'île d'Oléron et d'*E. fragilis* du Portugal.

Jaccard ([1]), Land ([2]), Porsch ([3]), Maheshwari ([4]) attribuent des effets respectivement indifférents, destructeurs, pollinisateurs, traumatisants aux visites que certains insectes ([5]) rendent aux ovules d'*Ephedra helvetica* ([1]), *E. trifurca* ([2]), *E. campylopoda* ([3]) et *E. foliata* ([4]).

Le tableau indique les localités où nous avons récolté des ovules d'*Ephedra* parasités, les espèces végétales et animales concernées et les dates auxquelles divers stades du développement parasitaire y furent observés ([6]).

Localités.	Espèces d'*Ephedra*.	Pontes observées le	Chenilles observées le	Insectes adultes observés le	Appartenance systématique des insectes.
Saint-Cyprien (Pyrénées Orientales).	*distachya*	22 mai 1957	12 août 1959	2 avril 1960	*Nematopogon cloacella*-*Tineïdæ*-(*Lépidoptères*)
Carnon (Hérault).....	»	29 » »	–	–	–
Martigues (Bouches-du-Rhône)...	»	15 » 1953	–	–	–
La Cotinière (Charente-Maritime)...	»	–	28 sept. 1959	8 juin 1960	*Bruchophagus* (*Eurytomidæ*) (*Hyménoptère*)
Aljezur (Portugal)...	*fragilis*	–	2 août 1959	10 avril 1960	*Tetrastichus* (*Eulophidæ*) *Hyménoptère*)

Notre description du développement parasitaire se base principalement sur les observations de matériel provenant de la plage de Saint-Cyprien (Pyrénées-Orientales), puisque c'est là que nos récoltes ont été, jusqu'à présent, les plus échelonnées.

Vers la fin du mois de mai, c'est-à-dire au moment de la pollinisation [*cf.* Favre-Duchartre ([7])], bon nombre d'ovules sont pourvus de gouttes micropylaires mucilagineuses. Les préparations d'ovules fixés à ce moment au Helly, puis colorées au Feulgen-*fast green*, révèlent, dans près de 30 % des cas, la présence d'une ou plusieurs pontes d'insectes alors à l'état d'œufs embryonnés déjà différenciés (*fig.* 2 *a*, *b*, *c*) : il s'agit de corps oblongs ($170 \times 50\ \mu$ environ), encore entourés d'un chorion chitineux doré, comportant un grand nombre de noyaux Feulgen-positifs (d'environ $2\ \mu$) entourant un reste de vitellus.

Le stade le plus précoce d'ovule d'*Ephedra distachya* parasité que nous ayions observé est représenté (*fig.* 1 *a*) : ici, l'œuf embryonné a pénétré latéralement à travers le nucelle et occupe l'une des cavités archégoniales; les autres archégones sont encore à l'état de cellules centrales immatures; la chambre pollinique n'atteint pas encore le prothalle ♀.

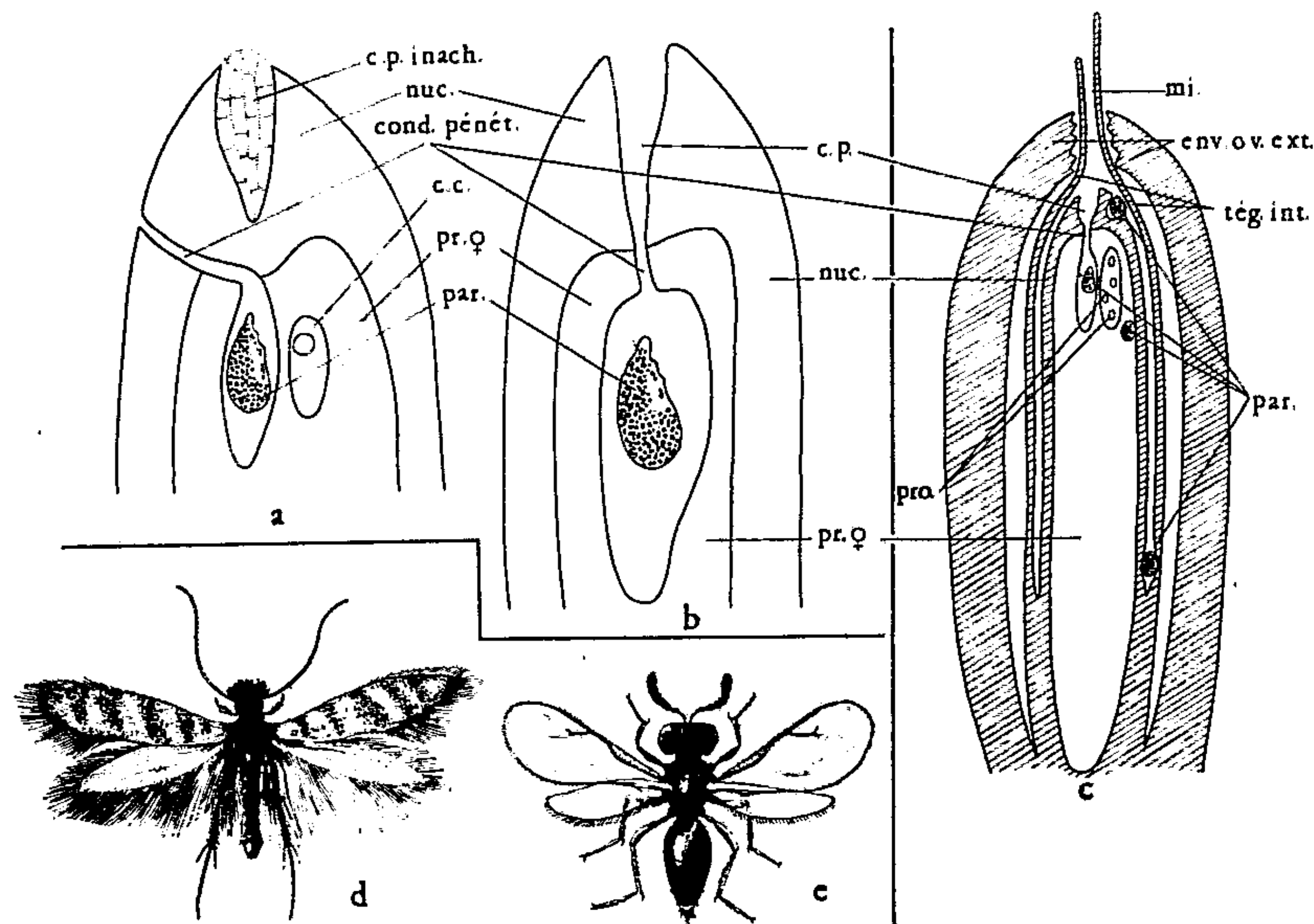


Fig. 1. — Coupes longitudinales axiales de fragments (A et B × 75) ou d'ovule entier (G × 23) d'*Ephedra distachya* parasités.

C. p. inach., chambre pollinique inachevée; nuc., nucelle; cond. pénet., conduit de pénétration; c. c., cellule centrale; pr. ♀, prothalle ♀; par., parasite; c. p., chambre pollinique, pro., proembryons; mi., micropyle; env. ov. ext., enveloppe ovulaire externe; teg. int., tégument interne.

d. Nematopogon cloacella adulte (G × 5).
e. Un chalcidien (G × 13).

La figure 1 *c* situe les emplacements où l'on rencontre le plus fréquemment des pontes d'insectes. Lorsqu'une larve parasite est logée dans une cavité archégoniale, comme c'est le plus souvent le cas, on observe généralement la trace de sa pénétration sous forme d'un canalicule dégagé, large d'une seule file de cellules [8] et reliant le fond de la chambre pollinique à la cavité archégoniale (*fig.* 1 *b*). Le plus souvent, on observe des pontes à côté de proembryons d'*Ephedra* (*fig.* 1 *c*) ou bien le contenu de tous les archégones, cellules folliculeuses y compris, est complètement résorbé (*fig.* 1 *b*). Ultérieurement, la larve s'enfonce au sein du prothalle ♀ en suivant le chemin axial qu'empruntent normalement les proembryons.

En cueillant des rameaux porteurs d'ovules dès le 21 juin et en y laissant les ovules fixés, ceux-ci se dessèchent et ne permettent pas le développement des larves qu'ils hébergent.

Au mois d'août, chaque graine parasitée est entièrement occupée par une chenille, alors toujours unique. Pas plus à ce stade qu'à ceux qui

le précèdent ou le suivent, n'est-il possible de discriminer, d'après leur aspect extérieur, les semences castrées de celles qui contiennent, à ce moment, un embryon et un endosperme bien développés. Des semences pourvues de leurs écailles charnues rouges, récoltées au mois d'août, se conservent bien en boîte de Pétri dans une pièce d'habitation.

Au début du mois d'avril (c'est-à-dire dix mois et demi environ après la ponte et peu de temps avant l'époque où les pieds d'*Ephedra* portent à nouveau des ovules au stade récepteur) on voit sortir de ces graines, par un orifice percé dans le tégument séminal, une nymphe, d'où s'échappe l'insecte adulte, *Nematopogon cloacella*, petit papillon d'environ 6 mm de long (*fig.* 1 *d*) qui survit quelques jours dans la boîte de Pétri.

Les graines d'*Ephedra* que nous avons récoltées sur les plages atlantiques proches de la Cotinière (île d'Oléron, Charente-Maritime) et d'Aljezur (côte Ouest de l'extrême Sud du Portugal (*cf.* tableau) se sont révélées être également parasitées dans une forte proportion : les insectes qui en sont sortis n'étaient cependant jamais des Lépidoptères, mais des Chalcidiens (Hyménoptères) (*fig.* 1 *e*), les uns appartenant au genre *Bruchophagus*, dont les représentants sont phytophages à l'état larvaire, les autres du genre *Tetrastichus* qui ne groupent, à une exception près, que des espèces parasites d'insectes.

On a également signalé des castrations parasitaires dans les deux autres genres appartenant à l'ordre des gnétales : Pearson ([9]) identifie une punaise, *Odontopus sexpunctulatus*, pollinisant et parasitant les ovules de *Welwitschia mirabilis* et Vasil ([12]) observe des insectes parasites (non identifiés) dans les ovules de *Gnetum ula*. Il est possible que la vulnérabilité des gnétales à l'égard de parasites castrateurs soit en rapport avec leur faible extension géographique.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

([1]) *Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat.*, 30, 1894, p. 46-83.

([2]) *Bot. Gaz.*, 44, 1907, p. 273-292.

([3]) *Ber. d. Bot. Gesel.*, 28, 1910, p. 404-412.

([4]) *Proc. Ind. Acad. Sci. B.*, 1, 1935, p. 586-606.

([5]) Déterminés seulement par Porsch.

([6]) Les botanistes : Mme Heim, MM. Bonnet, Daste, Deleuil, Nozeran, Sobrinho, Viennot-Bourgin et les entomologistes MM. Bergerard, Séguy, Steffan, Viette ont contribué à nous procurer ou à déterminer notre matériel.

([7]) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1551.

([8]) Le tracé des tubes polliniques d'*Ephedra* est plein, acidophile et plus ténu que ces boyaux de pénétration animales.

([9]) *Phil. Transact. R. Soc. Lond. Bot.*, 198 et 200, 1906 et 1909, p. 265-304 et p. 331-402.

([10]) *Phytomorph.*, 9, 1959, p. 167-215.

(*Laboratoires de Biologie végétale des Facultés des Sciences de Reims, 3, rue Vauthier-le-Noir et de Paris, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

MICROBIOLOGIE. — *Contribution à l'étude génétique de la sporogenèse bactérienne.* Note de M. **Pierre Schaeffer** et Mlle **Hélène Ionesco**, présentée par M. Jacques Duclaux.

A la base des modifications *morphologiques* caractéristiques de la sporogenèse bactérienne doit exister une suite ordonnée d'événements *biochimiques*, ces événements, ainsi que l'ordre dans lequel ils se déroulent, étant déterminés par des éléments *génétiques*. Le simple énoncé de ce postulat montre, que l'analyse de cette chaîne d'événements que représente la formation d'une spore, doit comporter des études génétiques biochimiques et cytologiques, menées simultanément sur un grand nombre de mutants asporogènes (Sp^-), d'origine indépendante, et sur la souche sauvage sporogène (Sp^+), dont les mutants proviennent. Nous avons entrepris une telle analyse et décrirons ici quelques résultats d'ordre génétique. L'analyse génétique de la sporogenèse, n'étant actuellement possible qu'avec la souche Marburg de *Bacillus subtilis*, impose le choix de ce matériel. Cette souche est, en effet, transformable ([1]), et il est possible, au moyen d'ADN ([2]) extraits du type sauvage, de conférer à des mutants Sp^- la faculté de sporuler ([3]).

Les mutants Sp^-, dont les colonies restent blanches après leur croissance, sont faciles à déceler dans la souche Marburg, en raison de la pigmentation brune des spores qu'elle forme ([3]). Tous les mutants « blancs » ne sont cependant pas Sp^-. L'étude d'un grand nombre de ces mutants a en effet révélé l'existence parmi eux de trois types principaux : 1° des mutants sporogènes dits albinos, dont les spores, par ailleurs normales, ne se pigmentent pas; ils ne nous intéressent pas ici; 2° des mutants Sp^-, chez lesquels on ne trouve pas de spores thermorésistantes dans 10^8 germes; 3° des mutants dits oligosporogènes (Osp), sporulant à faible fréquence (par exemple 10^{-6}, pour certains mutants Osp, mis dans des conditions où la sporulation de la souche sauvage approche de 100 %). Les premiers mutants blancs que nous avons étudiés étant Osp, c'est une souche de ce type (alors désignée Sp^-), dont nous avons précédemment décrit la transformation ([3]). On conçoit que l'étude de la transformation pour la sporogénèse soit bien plus aisée avec des souches Sp^- qu'avec les souches Osp précédemment utilisées ([3]).

Les souches dont il sera maintenant question sont des asporogènes vrais (Sp^-), résultant de mutations spontanées distinctes, ayant des taux de réversion inférieurs à 10^{-8} et dérivés du mutant auxotrophe Try^-, n° 168 ([1]), incapable de synthétiser le tryptophane (plus précisément l'indole). Ces souches, Try^-Sp^-, seront utilisées comme récepteurs dans les expériences de transformation à décrire.

Dans un premier temps, quatre souches Try^-Sp^- sont transformées en Try^+Sp^-, au moyen de l'ADN de la souche sauvage. Dans nos expériences, la fréquence de transformation pour le caractère Try^+ est voisine de 10^{-5} [malgré nos efforts, nous n'avons pu atteindre la haute fréquence obtenue par d'autres auteurs ([1])]. Dans ces conditions, la liaison pouvant exister entre les marqueurs utilisés (Try et Sp) n'est mesurable que si elle est très forte. Dans quelques centaines de clones transformés, sélectionnés pour le caractère Try^+, nous n'avons pas trouvé de doubles transformés ([3]), mais eu égard à la fréquence de transformation, ce résultat reste peu significatif. Plus récemment, nous avons pu déceler l'existence d'une liaison entre le déterminant Try du mutant 168 et les déterminants Sp de nos souches Sp_1^- et Sp_3^-, grâce à une méthode de sélection qui sera décrite ailleurs.

Dans un deuxième temps, les ADN des quatre souches Try^+Sp^- obtenues par transformation ont été préparés et utilisés, parallèlement à l'ADN de la souche sauvage, pour transformer les souches Try^-Sp^-. Dans ces expériences, la numération des clones transformés Try^+ se fait par étalement sur un milieu dépourvu de tryptophane, celle des bactéries transformées Sp^+ par étalement sur gélose nutritive, après sporulation, des cultures chauffées à 80°. La sporulation de la souche Marburg n'étant cependant jamais complète en milieu liquide, le nombre des bactéries transformées Sp^+ est sous-estimé. Nous recherchons le moyen de surmonter cette difficulté, qui entache d'imprécision les résultats obtenus. Les chiffres figurant au tableau ci-joint expriment les rapports des nombres des bactéries transformées Sp^+ aux nombres des bactéries transformées pour le marqueur de référence Try^+.

	Souches donatrices.				
Souches réceptrices.	Try^+Sp^+ (sauvage).	$Try^+S_1^-$.	$Try^+Sp_3^-$.	$Try^+Sp_4^-$.	$Try^+Sp_5^-$.
$Try^-Sp_1^-$	0,02	$<$0,0005	0,025	0,04	$<$0,0002
$Try^-Sp_3^-$	0,12	0,16	$<$0,0003	0,07	0,12
$Try^-Sp_4^-$	$<$0,0009	$<$0,0004	$<$0,0004	$<$0,0003	$<$0,0002
$Try^-Sp_5^-$	0,04	$<$0,0005	0,06	0,04	$<$0,0001

Des résultats présentés se dégagent les conclusions suivantes :

1° Les bactéries transformées Try^+ sont plus nombreuses que les Sp^+, mais ceci peut être dû, en partie au moins, à la difficulté signalée d'une sélection quantitative des Sp^+.

2° Lorsque les souches, donatrice et réceptrice, sont dérivées du *même* mutant Sp^-, il n'apparaît pas de bactéries Sp^+ au cours de l'expérience. Ce fait montre seulement que la technique suivie est correcte.

3° Les souches Sp_1^- et Sp_5^- semblent être identiques. Si des recombinaisons sont possibles entre leurs sites mutés, elles sont très rares et n'ont

pas été décelées. Nous considérerons ces souches comme mutées au même site, le site 1-5.

4° Une sporogénèse normale peut apparaître par recombinaison entre deux souches Sp^- différentes; ainsi entre Sp_1^- ou Sp_5^- d'une part, Sp_3^- ou Sp_4^- d'autre part, ou entre Sp_3^-, utilisé comme récepteur, et Sp_4^-, utilisé comme donneur.

5° Transformable pour le caractère Try^+, la souche $Try^-Sp_4^-$ ne l'est pas pour le caractère Sp^+, même par l'ADN de la souche sauvage; les autres souches Sp^- étudiées sont cependant transformées en Sp^+ par l'ADN de Sp_4^-. L'hypothèse la plus simple suppose qu'une mutation double est à l'origine du mutant Sp_4^-.

6° Lorsqu'une souche Sp^- est transformée par l'ADN d'une autre souche Sp^-, elle l'est avec sensiblement la même fréquence que par l'ADN de la souche sauvage. Ce fait semble en faveur d'une localisation des sites 1-5 et 3 dans des molécules d'ADN différentes, mais il ne s'agit pas là d'une conclusion certaine.

Les résultats dans leur ensemble confirment qu'une certaine forme d'analyse génétique de la sporogénèse est rendue possible par l'existence de la transformation chez un *Bacillus*. Cette analyse doit rendre au biochimiste et au cytologiste un très grand service, en leur assurant qu'ils comparent des mutants Sp^- génétiquement différents. Mais, même en supposant surmontées quelques difficultés techniques inhérentes à la fonction étudiée, la transformation ne permet d'analyse génétique que très particulière. On voit mal, par exemple, qu'elle puisse aisément permettre le simple dénombrement des gènes intervenant électivement dans la sporulation. Outil efficace pour l'étude de déterminants portés par une même molécule d'ADN en solution, la transformation ne se prête pas à l'établissement de cartes chromosomiques, la solubilisation de l'ADN qu'elle implique entraînant la rupture des relations existant, dans le chromosome, entre molécules d'acides nucléiques.

(1) J. SPIZIZEN, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 44, 1958, p. 1072; *Federation Proc.*, 18, 1959, p. 957.
(2) ADN pour acides désoxyribonucléiques.
(3) P. SCHAEFFER, H. IONESCO et F. JACOB, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 481.
(4) P. R. BURKHOLDER et N. H. GILES, *Amer. J. Botany*, 34, 1947, p. 345.

(*Laboratoire de Physiologie microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

VIROLOGIE. — *Étude de la variation du pouvoir pathogène d'une souche de virus aphteux « lapinisée » au cours de passages alternés sur le Bœuf et sur le Lapin.* Note de MM. **Alain Paraf, Jean Asso, Michel Fougereau, Jean Verge, Louis Dhennin** et Mme **Léone Dhennin**, présentée par M. Gaston Ramon.

Le virus aphteux « lapinisé » recouvre ses propriétés aphtogènes à l'égard des bovins après un seul passage chez cette espèce. Il conserve cependant ses propriétés pathogènes pour la Souris et le Lapin après cinq passages chez le Bovin. Le virus « lapinisé » ayant subi cinq passages chez la Vache perd à nouveau ses propriétés aphtogènes après un passage chez le Lapin.

Le tableau I représente les virulences comparées de la souche originelle et de la même souche « lapinisée » à l'égard de différentes espèces animales.

Tableau I.

	Souche C Loupoigne	
	originelle.	« lapinisée ».
Pouv. path. vache (*a*)	10^8 (*) DMI_{50}	10^2 à 10^3 DMI_{50}
» » lapin (*b*)	0	10^3 à 10^4 DL_{50}
» » souriceau (*c*)	10^6 DL_{50}	10^8 DL_{50}
» » souris (*d*)	0 (*e*)	10^4 DL_{50}

(*) Tous les titres indiqués dans les différents tableaux de cette Note représentent le nombre de doses minimales infectantes 50 % (DMI_{50}) ou de doses léthales 50 % (DL_{50}).

(*a*) Par inoculation intralinguale.

(*b*) Par inoculation intrapéritonéale de lapins âgés de plus de 30 jours; à partir de 50 à 60 jours, certains lapins ne meurent pas après inoculation de virus « lapinisé ».

(*c*) Par inoculation intrapéritonéale du souriceau de moins de 8 jours.

(*d*) Par inoculation intrapéritonéale de souris Swiss âgées de 6 à 12 semaines.

(*e*) 10 % des animaux inoculés avec une suspension au 1/10e peuvent mourir.

Nous avons rapporté ailleurs les techniques utilisées pour le titrage du virus aphteux chez les différentes espèces animales. Lorsque nous disons que la souche « lapinisée » est moins pathogène pour le bovin que la souche originelle, cela signifie que :

1° les titres obtenus par inoculation intralinguale sont beaucoup plus faibles (10^3 au lieu de 10^8) que ceux obtenus avec la souche bovine originelle. Ces titres sont d'ailleurs variables en fonction de l'âge du lapin inoculé, 10^3 ou $10^{3,5}$ pour les lapins de moins de 30 jours, 10^2 à 10^3 pour les lapins de 60 jours, virulence inférieure à 10^2 pour les lapins âgés de plus de 3 mois. Tous les tissus possèdent un titre de 10^8 pour le souriceau nouveau-né;

2° les lésions podales apparaissent plus rarement et se révèlent plus bénignes;

3° la contagiosité dans l'espèce bovine se montre moins sévère.

Dans les études que nous relatons ici, prenant comme test la capacité aphtogène du virus, nous avons voulu savoir si ce caractère était stable. L'expérience fut conduite de deux façons en prenant comme matériel d'étude du virus aphteux de type C (souche Loupoigne) ayant subi 180 passages chez le Lapin.

a. 1 ml d'une suspension au 1/10e du virus est inoculé à un bovin par voie intralinguale; 24 h plus tard un gros aphte s'étant formé au point d'inoculation on prélève les parois qui sont remises en suspension dans une solution physiologique tamponnée et réinoculées à une autre vache. On réalise ainsi cinq passages successifs par inoculation intralinguale pour examiner si l'on peut exacerber la virulence du virus à l'égard des bovins.

b. On réalise, à partir du 1er passage et du 5e passage sur bovin des séries parallèles de passages sur des lapins âgés de 60 jours, sur des lapins de 30 jours et sur des lapereaux nouveaux-nés de façon à pouvoir juger des capacités du virus à reprendre plus ou moins vite toutes les propriétés du virus « lapinisé ».

Chaque titrage effectué chez les bovins est réalisé sur au moins trois animaux en utilisant la technique générale de Henderson. Chaque titrage réalisé chez le Souriceau, la Souris ou le Lapin comprend au moins trois animaux par dilution.

Résultats. — *a. Passages en série chez le Bovin.* — Le tableau II nous permet de récapituler l'ensemble des résultats obtenus :

Tableau II.

Passages.	DMI_{50} bœuf.	DL_{50} souriceau.	DL_{50} souris.	DL_{50} lapin.
Virus lapin	10^2	$10^{7,5}$	$10^{3,5}$	$10^{2,5}$
1er bovin	10^6	10^9	$10^{3,5}$	$10^{2,5}$
2e »	10^7	10^9	10^4	10^4
3e »	10^8	10^9	Non titré	Non titré
4e »	$10^{8,5}$	10^9	» »	» »
5e »	10^8	10^9	10^3	Tue le lapin de 60 jours

De ces résultats, nous pouvons conclure que :

1° la différence des titres observés chez le Souriceau ($10^{7,5}$ à 10^9) n'est pas significative de sorte qu'on peut admettre qu'après un ou deux passages chez la Vache, le virus aphteux « lapinisé » a recouvré toutes ses capacités aphtogènes, son titre passant de 10^2 à 10^7 ou 10^8;

2° le virus aphteux « lapinisé » après cinq passages en série chez la Vache conserve certains caractères dus à la « lapinisation » : pouvoir pathogène élevé pour la souris adulte et le lapin adulte.

b. Passages en série chez le Lapin à partir des 2e et 5e passages chez le Bovin. — Les résultats sont résumés dans le tableau III.

On peut tirer de l'ensemble de ces résultats les conclusions suivantes :

a. Après un ou cinq passages en série chez le Bovin, le virus passé une

seule fois chez le Lapin retrouve tous les caractères du virus « lapinisé », en particulier un faible pouvoir aphtogène. On peut se demander si des substances empruntées par le virus à la cellule hôte ne modifient pas son pouvoir d'adsorption et de pénétration. Ce changement phénotypique expliquerait la perte du pouvoir infectieux pour la Vache après un seul passage chez le Lapin. Toutefois nos expériences ne nous permettent pas d'éliminer l'hypothèse qu'une mutation est en jeu.

TABLEAU III.

Nombres de passages sur lapins.	Série 1er passage bovin. Titres. DMI$_{50}$ vache.	DL$_{50}$ souriceau.	Série 5e passage bovin. Titres. DMI$_{50}$ vache.	DL$_{50}$ souriceau.
Passages sur lapins adultes âgés de 60 jours.				
1	$10^{3,7}$	10^{6}	$10^{3,5}$	10^{8}
	$10^{3,5}$	10^{8}	10^{4}	10^{8}
	$10^{3,4}$	10^{8}	–	–
2	$10^{3,5}$	10^{7}	$10^{3,5}$	10^{7}
3	–	–	$10^{3,2}$	10^{8}
Passages sur lapins âgés de 30 jours.				
1	10^{3}	10^{8}	$10^{3,5}$	10^{8}
	$10^{2,2}$	10^{8}	$10^{3,5}$	10^{8}
2	10^{2}	$10^{7,5}$	–	–
Passages sur lapins nouveau-nés.				
1	$10^{3,7}$	10^{9}	$10^{5,5}$	10^{8}
	$10^{3,5}$	10^{8}	$10^{4,3}$	$10^{8,5}$
	–	–	$10^{4,5}$	10^{8}
2	10^{3}	10^{8}	–	–
3	$10^{2,5}$	10^{8}	$10^{4,8}$	10^{8}
4	10^{4}	10^{8}	$10^{4,3}$	$10^{8,5}$

b. Le virus issu de lapins nouveau-nés, qu'il ait subi ou non des passages préalables chez le Bovin, se montre un peu plus virulent pour la Vache que le virus provenant d'un lapin adulte.

Conclusions. — Après 180 passages en série chez le Lapin le virus aphteux possède, à l'égard des bovins, de faibles propriétés aphtogènes susceptibles d'être modifiées par un ou deux passages chez la Vache. Ces propriétés non seulement dépendent de l'espèce animale d'où est issu le virus, mais, au sein de l'espèce cuniculine, de l'âge de l'animal producteur de virus. Cette « instabilité » est confirmée par le fait que le virus « lapinisé » prélevé sur la vache retrouve intégralement tous ses caractères de « lapinisation » après un seul passage chez le Lapin.

(Laboratoire Central de Recherches vétérinaires d'Alfort.)

VIROLOGIE. — *Effets de l'eau lourde sur le développement du poliovirus en fonction de la température* [1]. Note de M. **André Lwoff** et Mme **Marguerite Lwoff**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'eau lourde modifie la vitesse de développement et le rendement en particules infectieuses du poliovirus. Ces deux effets sont sous la dépendance de quatre facteurs : la température, la concentration en eau lourde, le moment où celle-ci est mise en œuvre et le génotype de la souche virale.

Le rendement en virions ou particules infectieuses du poliovirus est maximal dans une zone étroite de températures. Il diminue en deçà et au-delà, la diminution étant rapide aux températures limites supérieures [2]. L'eau lourde diminue la sensibilité du développement aux températures élevées [3]. C'est ce phénomène que nous nous proposons d'analyser.

Les expériences ont porté sur deux souches de poliovirus du type I. Le développement viral a été suivi au cours d'un cycle unique et les particules formant des plages, dénombrées en fonction du temps par les méthodes désormais classiques. La sensibilité thermique du développement viral est exprimée par le sigle *rt* (*r* pour reproduction, *t* pour température) qui correspond à la valeur de la température supérieure à l'optimum à laquelle le rendement est diminué de 90 % [4]. Le *rt* peut varier, pour le poliovirus du type I, de 36°,9 à 40°,8. Il peut être modifié par des mutations qui entraînent à la fois une diminution de la psychrosensibilité et un accroissement de la thermosensibilité ou *vice versa*, c'est-à-dire un déplacement vers la droite ou vers la gauche de la courbe exprimant le rendement en fonction de la température.

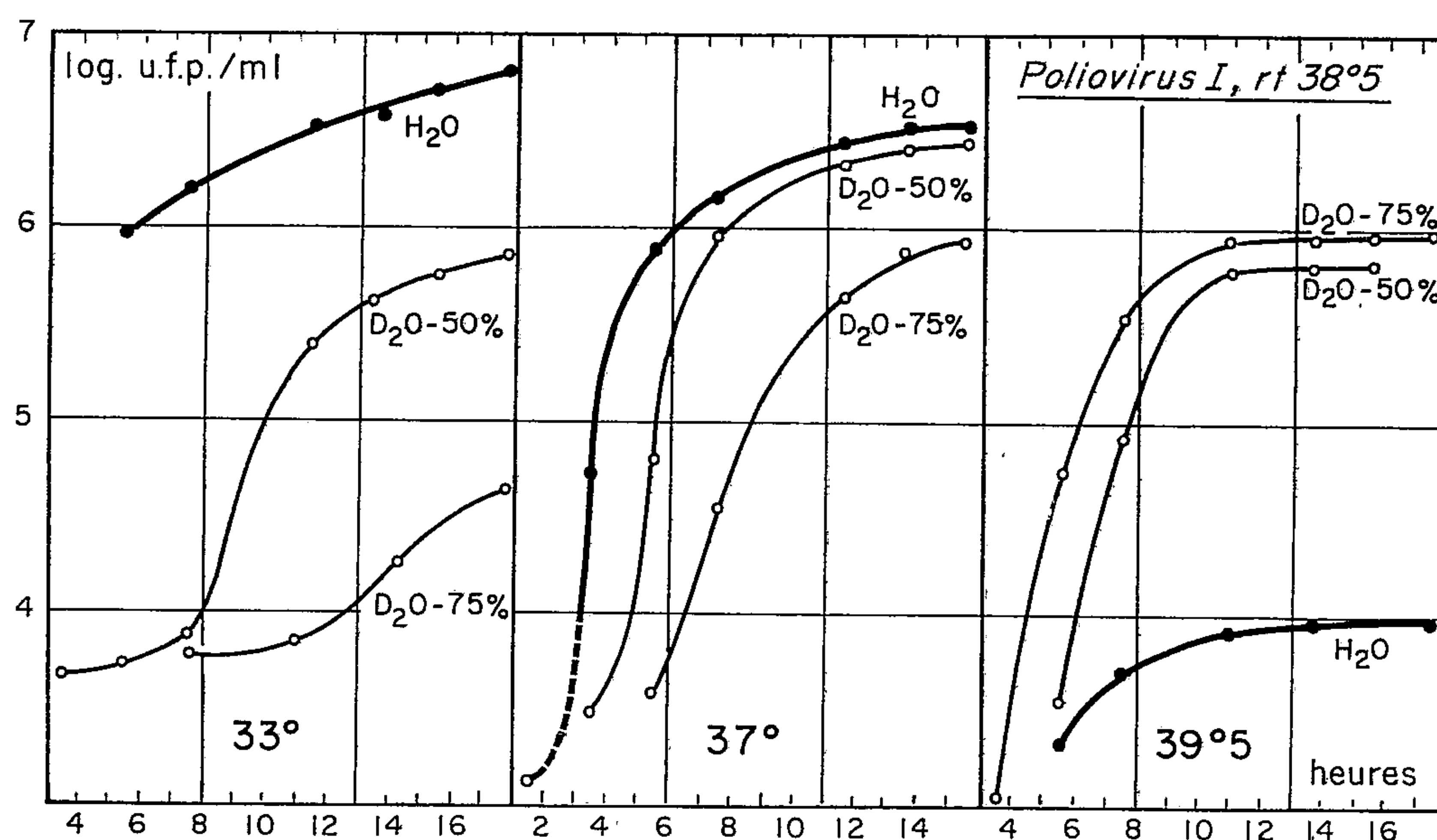
On doit distinguer dans les effets de l'eau lourde, d'une part, ceux qui se traduisent par un retard du développement, d'autre part, ceux qui affectent le rendement.

Les effets de l'eau lourde sont évidemment d'autant plus marqués que sa concentration est plus élevée (concentrations étudiées : 25, 50, 75 et 85 %). Pour une concentration donnée de D_2O, le retard du développement est d'autant plus important que la température est plus basse (*fig.*). Ce retard est aussi d'autant plus grand que l'eau lourde est ajoutée plus tôt : il ne se produit pas si elle est introduite 4 h après l'infection. Enfin, pour une température donnée et une concentration donnée de D_2O, plus le *rt* de la souche est élevé et plus le retard est grand. Ainsi le retard à 37° en présence de D_2O à 50 % sera respectivement de 1 h ou de 4 à 5 h selon que le *rt* de la souche est 38°,5 ou 40°,8.

L'action de l'eau lourde sur le rendement dépend elle aussi des mêmes facteurs. Aux températures basses, l'eau lourde diminue le rendement cependant qu'elle l'augmente aux températures élevées. A une température basse donnée, la diminution est d'autant plus considérable que le *rt*

de la souche est plus élevé; à une température élevée donnée, l'augmentation d'autant plus forte que le *rt* est plus bas.

Si l'on ajoute l'eau lourde à des cellules infectées depuis 4 h par des poliovirus de *rt* 38°,5 et maintenues à 39°,5, le développement, quasi bloqué dans ces conditions, reprend instantanément. L'eau lourde, en tant qu'elle favorise la formation des virions aux températures élevées, agit donc sur une phase tardive du cycle viral.



Développement, en fonction de la température et de la concentration en eau lourde, d'une souche de poliovirus de type I de *rt* 38°,5. L'eau lourde a été ajoutée immédiatement après l'infection des cellules (cellules KB).

En abscisses, les heures;

en ordonnées, le nombre d'unités formant des plages par millilitre (u. f. p.).

Il résulte de nos expériences, qui seront exposées en détail et discutées ultérieurement, que le développement viral est affecté par l'eau lourde selon la température à laquelle le système cellule-virus est maintenu, selon la concentration en eau lourde, selon le moment où celle-ci est mise en œuvre et selon le génotype viral. Toutes conditions égales d'ailleurs, l'eau lourde accroît l'effet des basses températures et tempère celui des températures élevées, c'est-à-dire diminue la température apparente.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique.

(2) A. Lwoff et M. Lwoff, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 173-203; N. Groman, A. Lwoff et M. Lwoff, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 351-359.

(3) R. I. Carp, D. Kritchevsky et H. Koprowski, *Virology*, 12, 1960, p. 125-127.

(4) A. Lwoff, in *Fifth International Poliomyelitis Congress*, Copenhague, 1960, Lippincott, Philadelphie (sous presse).

(*Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

HÉMATOLOGIE. — *Recherches quantitatives sur l'adsorption du polyvinylpyrrolidon sur les érythrocytes.* Note (*) de M. **Konrad Hummel** et Mlle **Lore von Szczepanski**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Depuis un certain temps on suppose que les matières telles que le dextrane et le polyvinylpyrrolidon (PVP) utilisées au lieu du plasma se lient à la surface d'érythrocytes ([1]). Rothman et coll. ([2]) ont montré ce phénomène par du dextrane marqué de ^{14}C. Il faut attribuer aux résultats de ces auteurs une valeur plutôt qualitative que quantitative, l'échange entre les molécules marquées et non marquées du dextrane n'ayant pas été pris en considération.

Dans nos expériences d'adsorption nous avons employé PVP marqué par ^{14}C. Le même volume d'érythrocytes concentrées fut ajouté aux solutions radioactives de différentes concentrations de PVP. Après 1 h d'incubation à la température de la chambre, nous avons centrifugé, puis recueilli le surnageant. Par une méthode spéciale de frigorification, nous avons enlevé l'hémoglobine. Nous avons ensuite déterminé la radioactivité par un « flow-counter » à méthane et établi par le calcul la « diminution » du surnageant, en comparant les valeurs avant l'adsorption, tenant compte de la distance des érythrocytes.

La figure 1 montre (en coordonnées logarithmiques) la quantité de PVP K 18 (P. M. moyen environ 14 500) en fonction de la concentration. A première vue la courbe se présente comme une isotherme de Langmuir. La plus grande partie est constituée par une droite, mais le coefficient angulaire varie vers les valeurs de saturation. Cependant pour 51 % une véritable saturation n'est pas encore atteinte. Pour une telle concentration, une moyenne de 10^8 molécules du colloïde sont liées à chaque érythrocyte, ce qui représente à peu près 5.10^4 fois plus que des anticorps Rh à l'état de saturation. Les 10^8 molécules peuvent seulement être rangées, en couche simple à la surface de l'hématie quand elles y sont fixées, en groupes parallèles, par leurs extrémités. La portion de la courbe qui semble obéir à la formule de Langmuir serait en faveur d'une telle interprétation. Mais on est conduit à une toute autre conception quand on représente les quantités de colloïdes en fonction de la concentration comme dans la figure 2. Ici la concentration est portée en abscisse (logarithmes) et pourcentage de PVP ajouté du colloïde en ordonnée. La courbe présente d'abord une partie ascendante, ce qui indique qu'il y a plus de molécules du colloïde qui s'attachent aux cellules que ne correspond l'augmentation de la concentration. A partir d'une concentration de 0,026 % il y a variation du coefficient angulaire au moment où (selon le calcul) les érythrocytes sont recouverts par une seule couche plane de molécules PVP. Il semble que l'adsorption passe par un certain état de saturation. Puis pour une

concentration de 1 % la courbe reprend son ancienne pente. C'est là que commence la superposition de plusieurs couches de molécules. Au-dessus d'une concentration de 6,35 % l'augmentation de l'adsorption diminue soudain, cette partie de la courbe indique alors que l'adsorption tend vers la saturation. Cette courbe (*fig.* 2) correspond, au moins jusqu'au maximum, à celles trouvées et calculées par Brunauer, Emmett et

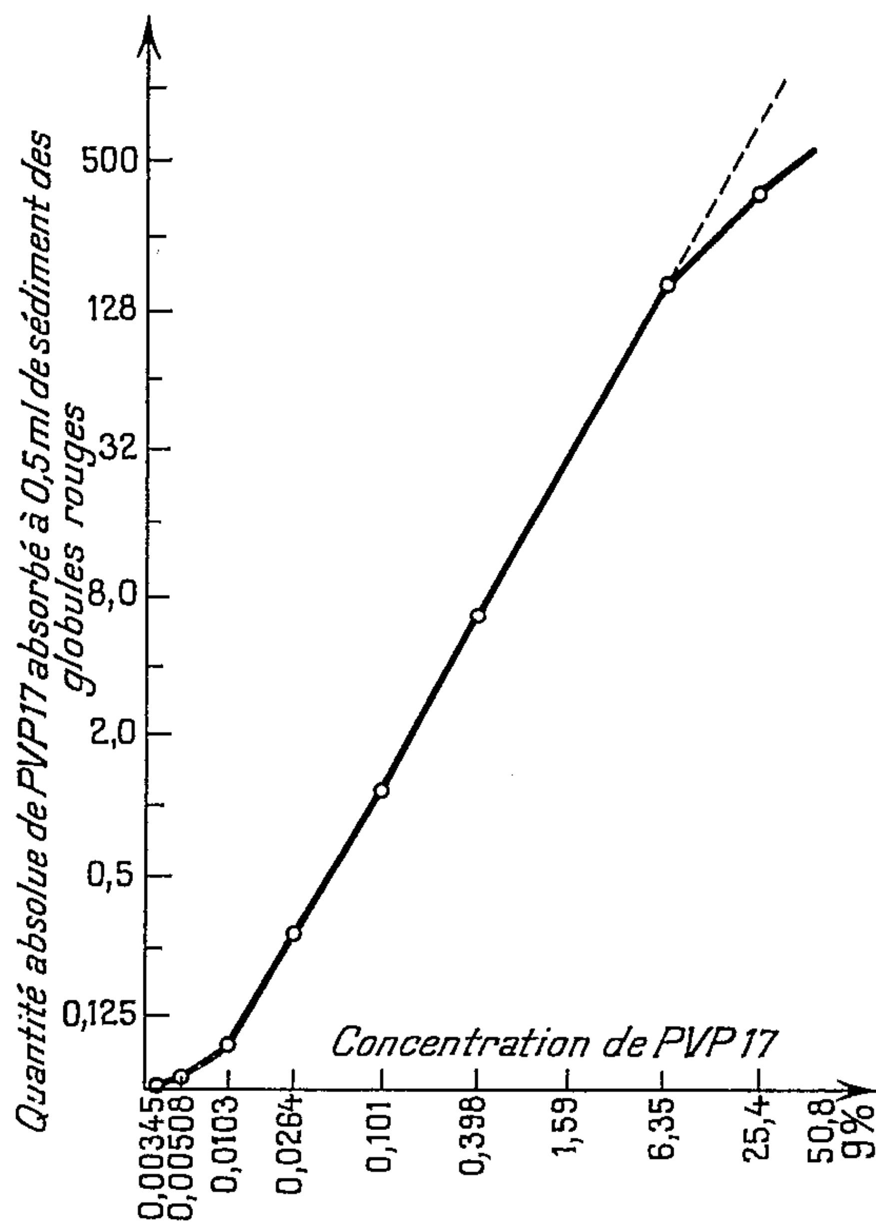


Fig. 1.

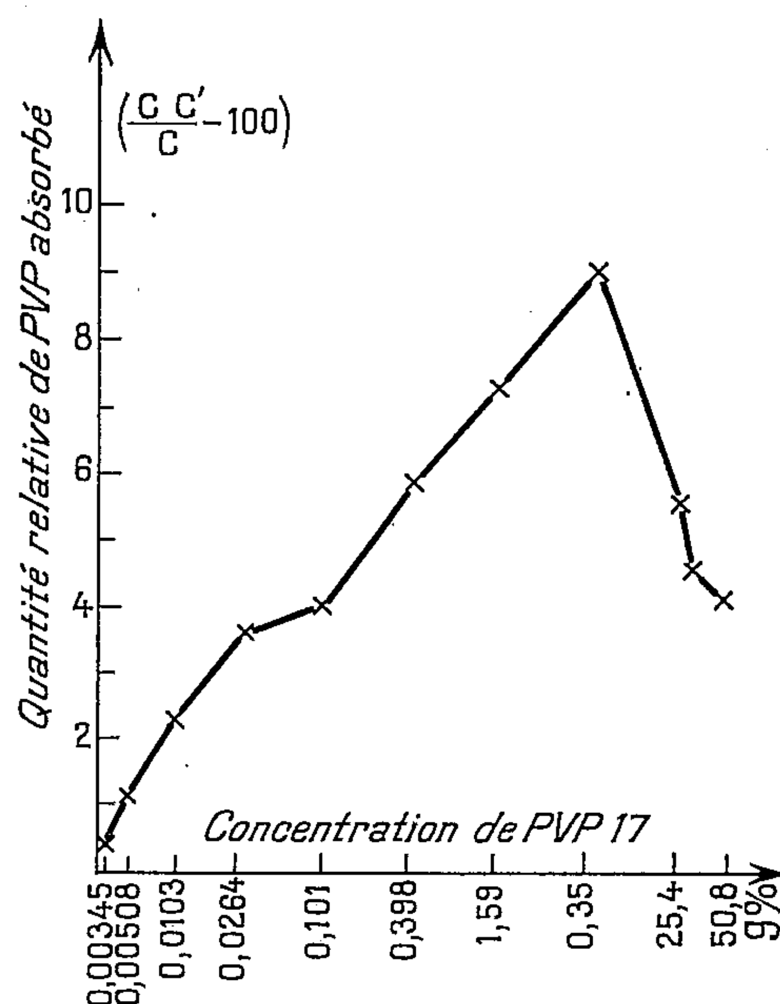


Fig. 2.

Fig. 1. — Quantité absolue de molécules adsorbées de PVP 17 en fonction de la concentration PVP.

Fig. 2. — Quantité relative de molécules adsorbées de PVP 17 en fonction de la concentration PVP.

Teller [3] pour l'adsorption de plusieurs couches superposées de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle ressemble aussi aux isothermes d'absorption obtenues avec l'alcool sur le silicagel [4]; là aussi il s'agit d'adsorption dans trois dimensions.

Au cours de chaque expérience nous avons retrouvé la même nature de courbe d'adsorption du PVP.

La figure 3 présente des courbes relatives au PVP K 25 (P. M. moyen environ 25 000) en présence des hématies de l'Homme, du Chat et du Cheval. Les cellules du Cheval lient la plus grande quantité de PVP 25, puis viennent celles de l'Homme et du Chat. La plus grande différence se manifeste surtout dans la région des couches superposées. Concave vers l'axe des abscisses, la première partie de la courbe fait supposer le déve-

loppement d'une énergie de combinaison sensible et qui correspond à la liaison de molécules PVP aux récepteurs de la surface des érythrocytes. L'importance de cette liaison est différente d'une espèce d'érythrocyte à l'autre.

Pour ainsi dire, les forces *spécifiques* sont ici en action. Convexe vers l'axe des abscisses, la seconde partie de la courbe laisse supposer un développement moins important de l'énergie de combinaison. Ceci correspond

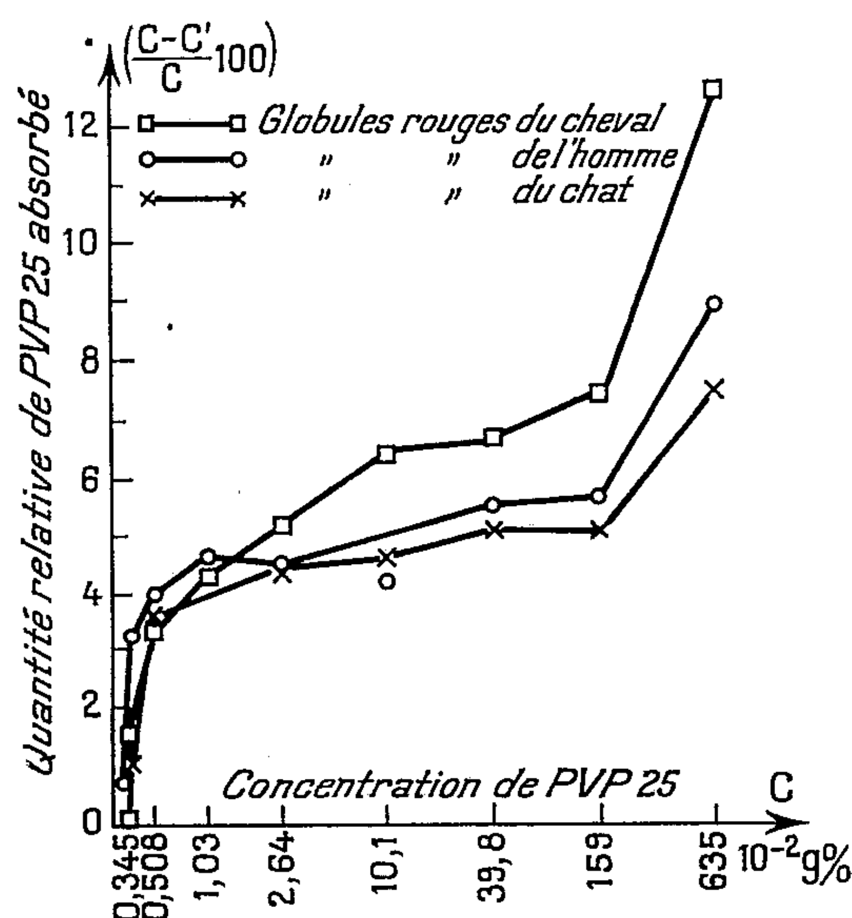


Fig. 3. — Quantités relatives de PVP 25 adsorbées sur les érythrocytes de l'Homme, du Cheval et du Chat, en fonction de la concentration PVP.

à la liaison mutuelle des molécules de PVP avec la formation de multiples couches superposées. L'épaisseur ainsi obtenue dépend évidemment de la densité de la couche simple. Les forces actives ne sont pas en relation directe avec les érythrocytes et peuvent donc être appelées « *non spécifiques* ». Il est possible néanmoins de supposer qu'il existe une relation indirecte avec la surface des érythrocytes. L'épaisseur des couches multimoléculaires paraît donc dépendre de la densité de la couche monomoléculaire. C'est ainsi qu'on peut expliquer la tendance vers la saturation, remarquée sur la figure 2 : Lors des fortes concentrations, la surface se trouve recouverte au maximum; pour des raisons stériques, l'augmentation de la densité de la couche monomoléculaire ne peut plus être dépassée. L'état de saturation est donc atteint pour la couche monomoléculaire à même concentration que pour celles multimoléculaires.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) K. Hummel, *Z. Immunforschg.*, 107, 1950, p. 418.
(2) S. Rothman, E. Adelson, A. Schwebel et R. D. Langdell, *Vox Sanguinis*, 2, 1957, p. 104.
(3) S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.
(4) J. S. Anderson, *Z. physik. Chem.*, 88, 1914, p. 91.

IMMUNOLOGIE. — *Sur le passage, à travers le placenta, de principes capables de neutraliser certaines propriétés enzymatiques des toxines staphylococciques.* Note (*) de MM. **Rémy Richou**, **Claude Chirol**, Mme **Raymonde Durieux** et M. **Claude Quinchon**, présentée par M. Gaston Ramon.

On sait, depuis longtemps, grâce aux travaux d'Ehrlich, de Vaillard, de Nattan-Larrier, G. Ramon et E. Grasset ([1]), etc, que les antitoxines peuvent traverser le placenta alors que les toxines et les anatoxines, quelle que soit leur spécificité, s'avèrent incapables de passer de la mère au fœtus. On sait également ([2]) que les hémolysines naturelles anti-lapin et anti-mouton, contenues dans le sang maternel, traversent le placenta et sont retrouvées dans le sang du cordon.

La constatation que diverses souches de staphylocoques élaborent des toxines actives vis-à-vis des lipides et de la caséine ([3]) et que de nombreux sérums humains et animaux renferment des anti-enzymes capables d'annihiler cette activité ([4]), nous a conduits à effectuer des dosages comparatifs de ces anti-enzymes, dans le sang humain du cordon, recueilli sitôt ou lors de l'accouchement et dans le sang de la mère, prélevé à la fin du travail.

Pour évaluer le pouvoir anti-enzyme des sérums, nous avons employé une méthode de diffusion en gélose, cette gélose étant préalablement additionnée de jaune d'œuf, d'huile de maïs, de tristéarine, de tripalmitine ou de caséine ([5]).

Les résultats enregistrés avec 29 sérums de mère et 29 sérums du cordon sont les suivants :

Pouvoir annihilant l'action sur le jaune d'œuf (en U) :

— 1 U.	: 14 sérums de mère	et	8 sérums du cordon,		
+ 1 — 3 U :	6	»	»	13	»	»
+ 3 — 10 U :	7	»	»	6	»	»
+ 10 — 30 U :	2	»	»	2	»	»

Pouvoir antilipasique vis-à-vis de l'huile de maïs (en U) :

— 1 U	: 25 sérums de mère	et	25 sérums du cordon	
+ 1 — 3 U :	1 sérum	»	1 sérum	»

Pouvoir antilipasique vis-à-vis de la tristéarine (en U) :

— 1 U	: 27 sérums de mère	et	25 sérums du cordon		
+ 1 — 3 U :	2	»	»	4	»	»

Pouvoir antilipasique vis-a-vis de la tripalmitine (en U) :

— 1 U	: 20 sérums de mère	et	17 sérums du cordon	
+ 1 — 3 U :	1 sérum	»	5 »	»
+ 3 — 10 U :	2 sérums	»	1 sérum	»

Pouvoir anticaséolytique (en U) :

+ 3 — 10 U : 16 sérums de mère et 15 sérums du cordon
+ 10 — 30 U : 5 » » 6 » »
+ 30 — 50 U : 4 sérums de mère 3 sérums du cordon
> 50 U : 2 » » 3 » »

Le tableau ci-dessous montre l'action inhibante de certains des sérums utilisés vis-à-vis des diverses propriétés enzymatiques de la toxine staphylococcique.

	Activité anti-enzymatique (en unités) vis-à-vis				
Nos des sérums.	du jaune d'œuf.	de l'huile de maïs.	de la tristéarine.	de la tripalmitine.	de la caséine.
1 (mère)	+1 —3	—1	—1	—1	+30 —50
1 *bis* (cordon)	+1 —3	—1	—1	+1 —3	>50
2 (mère)	+3 —10	—1	1	—1	+30 —50
2 *bis* (cordon)	+3 —10	—1	+1 —3	+3 —10	+30 —50
3 (mère)	+3 —10	—1	—1	+1 —3	+30 —50
3 *bis* (cordon)	+3 —10	—1	—1	+1 —3	+10 —30
4 (mère)	—1	—1	—1	—1	>50
4 *bis* (cordon)	+1 —3	—1	—1	—1	>50
5 (mère)	—1	—1	—1	—1	>50
5 *bis* (cordon)	—1	—1	—1	—1	+30 —50
6 (mère)	+1 —3	—1	—1	—1	+3 —10
6 *bis* (cordon)	+3 —10	—1	+1 —3	+1 —3	+3 —10
7 (mère)	+3 —10	—1	1	+1 —3	+3 —10
7 *bis* (cordon)	+10 —30	—1	+1 —3	+3 —10	+3 —10
8 (mère)	+3 —10	+1 —3	—1	—1	+3 —10
8 *bis* (cordon)	+1 —3	+1 —3	—1	—1	+3 —10

Confirmant les résultats antérieurement obtenus, il apparaît que certains des sérums examinés peuvent annihiler l'action qu'exerce la toxine staphylococcique sur le jaune d'œuf, l'huile de maïs, la tristéarine, la tripalmitine et la caséine sans qu'il y ait parallélisme entre ces différents pouvoirs.

Les principes antienzymatiques présents dans le sérum de la mère peuvent traverser le placenta comme le font les antitoxines et les antihémolysines. On peut, selon les cas, constater dans le sang du cordon un taux de principes antienzymatiques égal, plus faible ou plus élevé dans le sang du cordon que dans celui de la mère.

Dans le cas particulier du principe anticaséolytique, qu'on trouve à un taux élevé et sensiblement égal dans les sérums de la mère et du cordon, il semble bien, comme nous l'avons déjà signalé, qu'il s'agisse d'une propriété innée et non spécifique des sérums semblable à celle étudiée par G. Ramon (6) en ce qui concerne l'activité des sérums normaux vis-à-vis de la gélatinolysine des filtrats de *B. subtilis* et par l'un de nous avec R. Kourilsky (7) à l'égard d'autres filtrats microbiens.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) NATTAN-LARRIER, G. RAMON et E. GRASSET, *C. R. Soc. Biol.*, 96, 1927, p. 241.

(2) R. RICHOU et P. RAMON, *Revue d'Immunologie*, 9, 1944-1945, p. 235.

(3) R. RICHOU, J. PANTALÉON et CL. QUINCHON, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1131; R. RICHOU, Mme R. RICHOU, CL. QUINCHON et J. PANTALÉON, *Revue d'Immunologie*, 24, 1960, p. 496; R. RICHOU, CL. QUINCHON et J. PANTALÉON, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 283.

(4) R. RICHOU, CL. QUINCHON et Mme R. RICHOU, *Revue d'Immunologie*, 24, 1960, p. 505.

(5) Pour les détails de la technique utilisée, *cf.* R. RICHOU, CL. QUINCHON et Mme R. RICHOU, *Revue d'Immunologie*, 24, 1960, p. 505.

(6) G. RAMON, *Bull. Acad. Méd.*, 128, 1944, p. 369.

(7) R. RICHOU et R. KOURILSKY, *Revue d'Immunologie*, 18, 1954, p. 140; 19, 1955, p. 387.

MÉDECINE. — *Infarctus myocardique récent avec électrocardiogramme normal mais radiokymogramme et cinédensigramme nettement pathologiques.* Note (*) de MM. **Maurice Marchal**, **Xavier Benardeau** et Mme **Marie-Thérèse Marchal**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

La technique radiokymographique classique consiste à faire défiler la plaque kymographique, le malade étant en apnée moyenne (Stumpf). Le Valsalva inspiratoire nous donne de nouvelles possibilités par notre technique du Valsava stabilisé [1].

Dans un cas d'infarctus myocardique antéroseptal récent datant de cinq mois *avec électrocardiogramme devenu à nouveau parfaitement normal*, nous voyons :

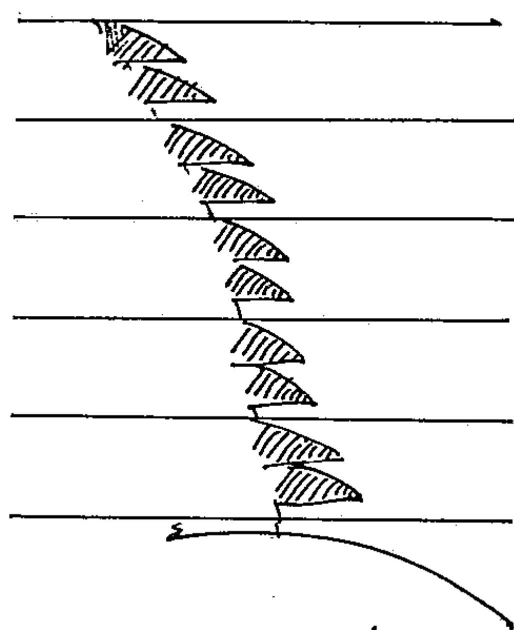
Sur une première radio-kymographie faite avec la technique classique (*fig.* 1), sur tout le bord ventriculaire, des encoches ventriculaires normales. La pente lente est la diastole ventriculaire, le retrait horizontal est la systole ventriculaire.

Faisons maintenant une épreuve utilisant l'inspiration forcée avec notre technique de Valsalva. Nous voyons apparaître (*fig.* 2) sur le bord gauche du cœur sur une hauteur de 4 cm environ, des encoches pulsatiles tout à fait anormales.

A la place de la pente lente diastolique nous ne voyons rien puis, brusquement, apparaît une expansion soudaine, sous forme d'une ligne horizontale à laquelle fait suite une zone de retrait brusque. Au-dessus et en dessous de cette région pathologique de 4 cm, nous reconnaissons encore la contraction normale du ventricule.

Pour explorer avec plus de précision cette zone pathologique, nous avons eu recours à la *cinédensigraphie* [2].

Cette méthode que nous avons créée en 1934 à l'Hôpital Tenon de Paris, consiste à enregistrer pendant la radioscopie, la pulsatilité du cœur en plaçant devant le bord cardiaque, une cellule photoélectrique spéciale qui permet également l'étalonnage [3]. On enregistre en même temps l'électrocardiogramme. Nous obtenons sur le sujet normal (*fig.* 3) une contraction caractérisée par une ligne à pente faible et ondulée qui s'arrête au début de la période isométrique (c'est-à-dire au-dessus de l'onde R). Puis, un segment horizontal apparaît qui persiste pendant toute la durée de la phase isométrique. Enfin, on voit une descente brusque de la courbe qui se situe environ 8/100e de seconde après l'onde R. C'est la fin de la phase isométrique et le début de la phase isotonique du ventricule (période d'expulsion du sang intra-ventriculaire). Ceci constitue la courbe ventriculaire normale.



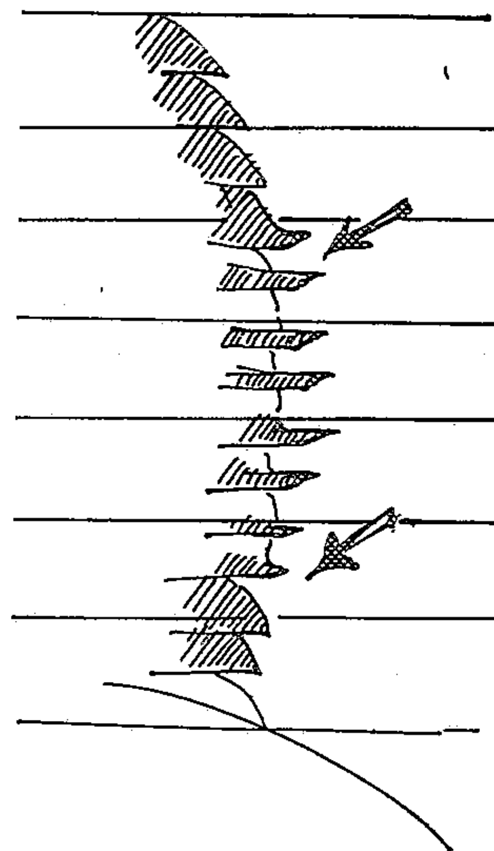


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Calque kymographique du ventricule gauche. Malade : M. B. X., 52 ans.
Kymogramme classique en apnée inspiratoire moyenne : Tracé normal.

Fig. 2. — Même malade M. B. X., 52 ans.
Kymogramme en « Valsalva stabilisé ».
Tracé pathologique : Entre les deux flèches : zone de l'infarctus avec expansion isométrique (Lancer systolique).
Au-dessus et en dessous : courbes ventriculaires normales.

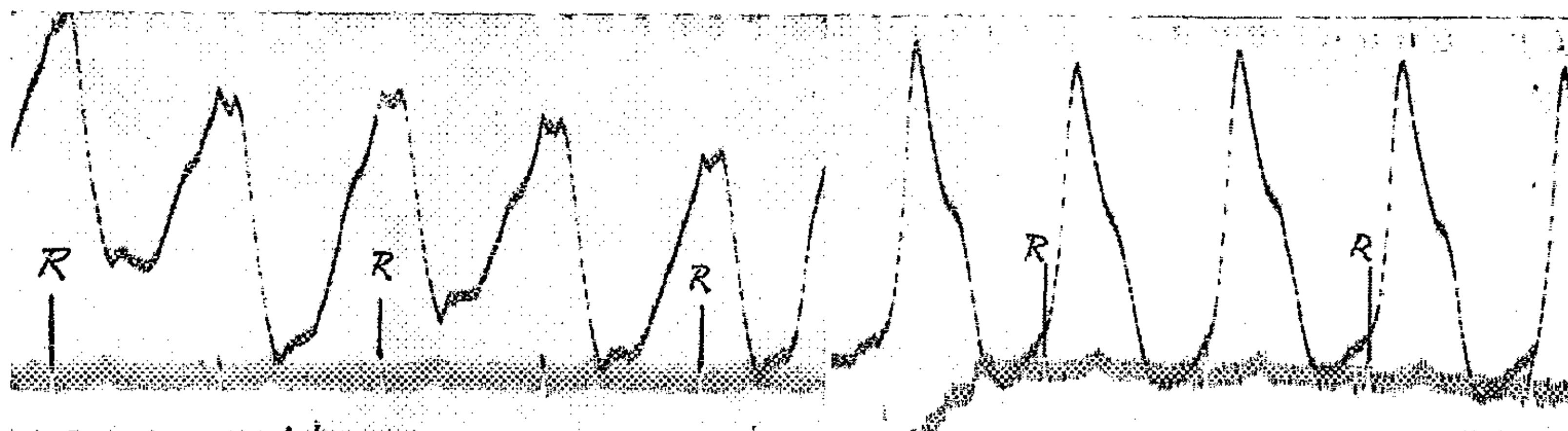


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — M. B. X., 52 ans (tracé original).
Tracé cinédensigraphique, en inspiration moyenne, du ventricule gauche :
Tracé normal : On voit nettement la phase isométrique.

Fig. 4. — M. B. X., 52 ans (tracé original).
Cinédensigramme du bord ventriculaire gauche pendant l'épreuve de Valsalva :
Tracé pathologique : Très grande expansion isométrique débutant à l'onde R de l'électrocardiogramme.
Comparer avec la figure 3 : opposition de phase.

Plaçons la cellule dans la région pathologique décelée par la radiokymographie, faisons la même épreuve inspiratoire et nous voyons apparaître immédiatement au-dessus de l'onde R une expansion brusque se terminant par une pointe aiguë et suivie d'une pente lente, entrecoupée d'une encoche (*fig.* 4).

Cet aspect qui est exactement le contraire de la contraction ventriculaire est *en opposition de phase avec elle.*

En résumé, grâce à la cinédensigraphie, nous mettons en évidence, au niveau de la lésion du myocarde pendant le Valsalva, une expansion systolique qui est tout à fait analogue à l'expansion systolique de l'aorte et des gros vaisseaux. Il y a cependant une différence importante, c'est que l'expansion pathologique du ventricule commence immédiatement au début de la phase *isométrique* alors que l'expansion aortique ne commence qu'au début de la phase *isotonique* du ventricule.

Si nous nous contentons de demander à notre malade de rester en apnée moyenne nous obtenons comme sur le kymogramme (*fig.* 1) des courbes ventriculaires normales. Par contre, si nous demandons au malade de faire une très forte inspiration suivie d'une épreuve de Valsalva selon notre technique, nous obtenons des courbes tout à fait pathologiques, caractérisées par un « lancer systolique expansif ».

Ces courbes pathologiques étaient déjà connues des auteurs utilisant l'électro- et la radiokymographie (Heckmann, Stumpf, H. de Balzac, Kjellberg, Luisada, Friedberg, Dusaillant, Samet, Fleischner, etc.), *mais seulement en apnée inspiratoire moyenne.* Certains auteurs ont parlé « d'inversion de la contraction myocardique ». Ce terme, quoique imagé, ne nous paraît pas exact : Il s'agit au contraire d'un lancer passif du segment inerte dans le sens opposé à la contraction.

Le terme exact à utiliser nous semble être « expansion ventriculaire de la phase isométrique ou, en abrégé « expansion isométrique ».

En conclusion : 1° Un infarctus relativement récent avec gros signes électriques peut avoir un électrocardiogramme devenu à nouveau parfaitement normal après 5 mois de traitement.

2° Un radiokymogramme et un cinédensigramme pris tous deux avec la technique classique peuvent, eux aussi, être parfaitement normaux.

3° Mais un radiokymogramme et un cinédensigramme pris avec notre technique de Valsalva stabilisé peuvent, tous deux chez ce même malade, être nettement pathologiques et montrer des signes de nécrose étendue latente, invisibles avec tous les examens classiques.

4° Peut-être pouvons-nous expliquer par la constatation de ces zones de nécrose à expansion intense, l'apparition ultérieure d'une ectasie myocardique, que l'électrocardiogramme, resté absolument normal ne permettait pas de prévoir.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 394; 231, 1950, p. 388; 239, 1954, p. 96.

(2) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 973.

(3) Contrairement à l'électrokymographie. Voir *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 458.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *La mesure de l'activité biologique du facteur intrinsèque contenu dans la muqueuse gastrique de Porc.* Note de M. **René Wolff**, présentée par M. Léon Binet.

La muqueuse intestinale du cobaye, *in situ*, fixe la vitamine B_{12} ^{60}Co en présence d'un extrait de muqueuse gastrique de Porc. Cette fixation varie parallèlement avec le taux de cet extrait et elle constitue ainsi la base d'une méthode de dosage biologique du facteur intrinsèque de Porc.

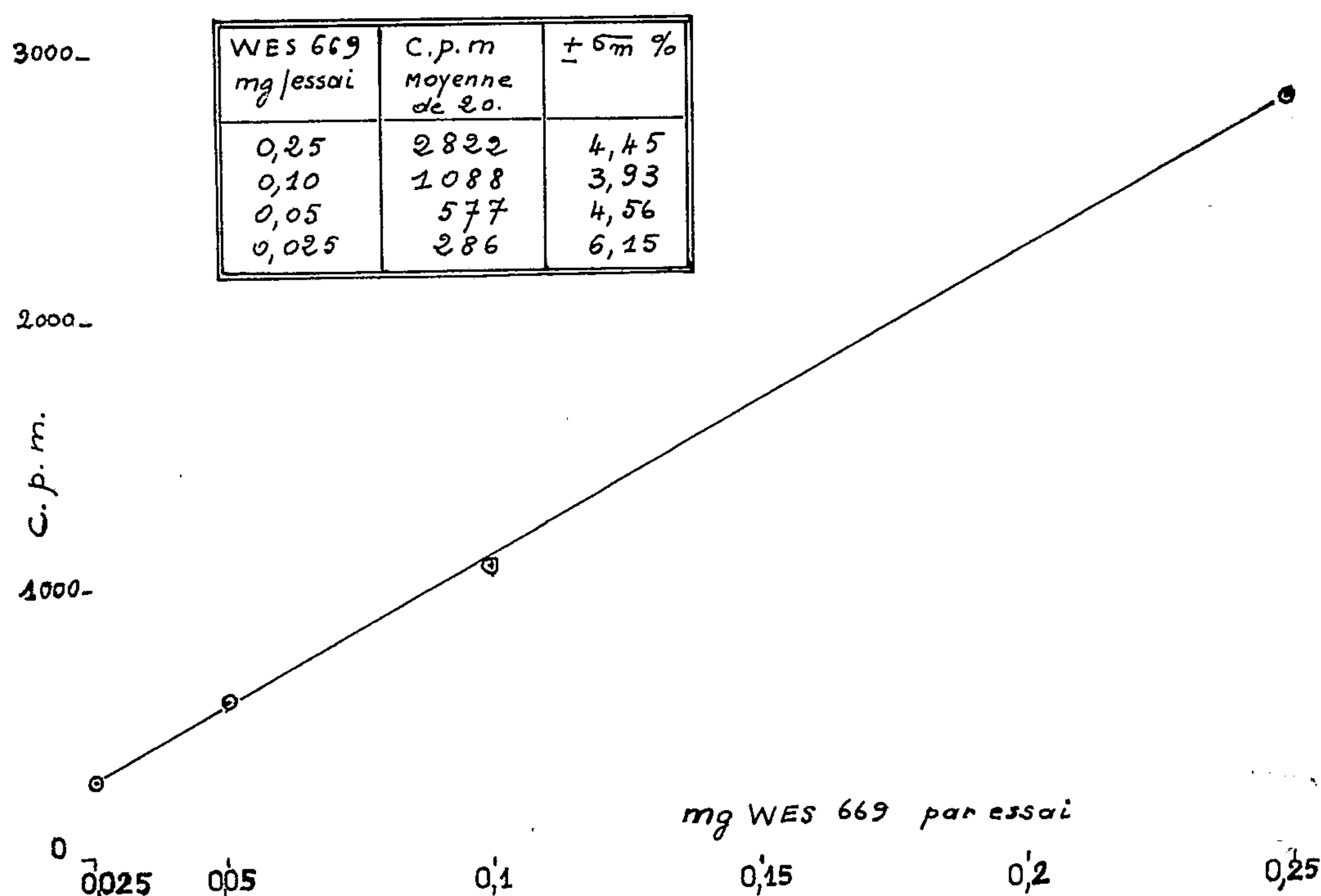
L'étude du mode d'action du facteur intrinsèque s'est heurtée, dans le passé, à des difficultés techniques, en raison de l'absence de toute méthode de dosage biologique, à l'exception de celles qui font appel à un individu atteint d'anémie pernicieuse. En 1959, Wilson et Strauss (1), utilisant la méthode des segments intestinaux *in vitro* isolés et retournés, décrite par Wilson et Wiseman (2), ont montré que ces segments, chez le Rat, mis au contact d'une solution de vitamine B_{12} radioactive, ne fixent cette vitamine qu'en présence d'une solution d'extrait de muqueuse gastrique de Rat. Pour des segments prélevés sur le Cobaye, la spécificité d'espèce est considérablement atténuée, et le facteur intrinsèque du Porc et de l'Homme s'avèrent également actifs. Mais l'étude quantitative de l'activité du f. i., avec cette dernière méthode, présente de nombreux écueils. Ils sont liés en partie à la limitation de la durée de l'expérience et à l'effet inhibiteur de l'anoxie (3), de sorte que cette méthode ne paraît pas se prêter à une évaluation quantitative du facteur intrinsèque.

En vue d'une mesure précise, nous avons abordé l'étude de l'absorption de la vitamine B_{12} et de l'effet du facteur intrinsèque par un procédé que nous avons décrit précédemment (4). Celui-ci consiste à opérer sur un segment intestinal, isolé par ligatures, mais maintenu *in situ*, et conservant ainsi intactes toutes ses connections circulatoires et nerveuses.

Après avoir utilisé primitivement cette méthode chez le Rat, nous avons, dans la suite, opéré sur le cobaye mâle; après anesthésie à l'éther, on procède comme suit : après ouverture de l'abdomen, on sépare, par deux ligatures, une longueur d'environ 12 cm de la partie de l'iléum voisine du cæcum. Ce segment d'intestin, en vue d'une perfusion, est muni de deux canules en polythène. On prendra soin, au cours de ces opérations, d'éviter toute ligature de troncs vasculaires. L'abdomen refermé, on procède à un premier lavage du segment, avec une solution de Tyrode portée à 37° (120 ml en 1 h). Cette première perfusion a pour but d'éliminer le facteur intrinsèque sécrété par l'estomac et qui a passé dans l'intestin. Les canules étant ensuite obturées, on introduit dans le segment intestinal, au moyen d'une seringue, 3 ml d'un mélange de 0,5 ml de B_{12} ^{60}Co + B_{12}, 0,5 ml de facteur intrinsèque de porc étalon (Produit Wes 669 de Lederlé) en solution de

Tyrode et de 2 ml de solution de Tyrode, ces dernières exemptes de glucose (solution de B_{12} : B_{12} = 0,285mg/ml = 40 260 c.p.m./ml). La solution de facteur intrinsèque contient les taux suivants d'extrait purifié de muqueuse gastrique de porc : 0,5, 0,2, 0,1 et 0,05 mg/ml. On prépare une quantité suffisante de chacun des mélanges pour une étude sur 20 cobayes. On referme au moyen d'agrafes la peau de l'abdomen; elle recouvrira les canules; on supprime l'anesthésie; on laisse le mélange dans le segment intestinal pendant 4 h. Après ce laps de temps, on procède, au cours d'une nouvelle anesthésie, à un deuxième lavage avec la solution de Tyrode du segment intestinal (200 ml pendant 1 h 1/2), cela afin de chasser tout excès de B_{12} qui ne s'est pas fixé dans la paroi intestinale.

Après cette opération, l'animal est tué par décapitation et l'on recueille l'anse intestinale, séparée de toutes ses connections, dans un tube à essai en vue d'un comptage au compteur à scintillation. Cette expérience, répétée pour chaque dose de facteur intrinsèque chez 20 cobayes, a donné les résultats qui figurent sur le tableau et le graphique suivants :



WES 669 mg/essai	C.p.m Moyenne de 20.	± σm %
0,25	2822	4,45
0,10	1088	3,93
0,05	577	4,56
0,025	286	6,15

Fixation de $B_{12}{}^{60}Co$ (en coups par minute) dans le segment intestinal en fonction de la dose de facteur intrinsèque (en milligrammes de WES 669 par essai).

L'examen des résultats montre que le facteur intrinsèque du Porc, en présence de B_{12} + $B_{12}{}^{60}Co$ en excès, mais à un taux constant, détermine, dans des conditions expérimentales bien définies, une fixation dans la paroi intestinale de $B_{12}{}^{60}Co$ qui présente, en fonction de la dose de facteur intrinsèque, l'allure d'un tracé rectiligne.

On peut ainsi conclure à une combinaison dans des proportions stoïchiométriques entre la vitamine et le facteur intrinsèque.

Tous les auteurs sont actuellement d'accord pour reconnaître au facteur intrinsèque à l'égard de la vitamine B_{12} essentiellement une fonction de transport et de fixation dans la paroi intestinale. On peut ainsi conclure de nos recherches que la méthode décrite dans ce travail permet une évaluation quantitative de l'activité biologique du facteur intrinsèque à l'aide d'un animal de laboratoire, facilement accessible, alors que jusqu'à présent, un tel dosage exigeait un sujet atteint d'anémie de Biermer.

(1) T. H. Wilson et E. W. Strauss, *Amer. J. Physiol.*, 197, 1959, p. 926-928.
(2) T. H. Wilson et G. Wiseman, *J. Physiol.*, 123, 1954, p. 116.
(3) *Voir* aussi : H. O. Nieweg, A. Arends, E. Mandema et W. B. Castle, *Proc. Soc. exptl. Biol. and Med.*, 91, 1956, p. 328.
(4) R. Wolff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3103.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Nancy.*)

La séance est levée à 15 h 50 m.

R. C.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 1[er] février 1960.)

Note présentée le même jour, de M[me] *Jeanne Leschi*, Mise en évidence du processus de compensation des diamètres crâniens de longueur (L), largeur (*l*) et hauteur (H) dans l'espèce humaine :

Page 918, 4[e] ligne, *au lieu de* pour la largeur, *lire* pour la hauteur.

(*Comptes rendus* du 14 novembre 1960.)

Note présentée le même jour, de MM. *Christian Juste* et *Jacques Delmas*, Étude cinétique du comportement de l'anion phosphorique en présence d'un échantillon de sol particulièrement riche en hydroxyde de fer :

Page 2227, figure IV :

au lieu de	16,5 g de ClNa/litre,	*lire*	16,5 g de ClK/litre;
»	8,25 g de ClNa/litre,	»	8,25 g de ClK/litre;
»	7,5 g de $N Na_3$,	»	7,5 g de $N_3 Na$;
»	15 g de $N Na_3$,	»	15 g de $N_3 Na$.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de novembre 1960.

Travaux botaniques dédiés à la mémoire de Henri Perrier de La Bâthie (1873-1958). *Notulæ systematicæ*, t. XVI, fasc. 1-2. Paris, 1960; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Henri Humbert).

Lamarck et Darwin, par Albert Vandel, in *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*, Paris, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

L'importance de l'évolution créatrice dans la genèse de la pensée moderne, par Albert Vandel, in *Revue de Théologie et de Philosophie*, Lausanne, s. d.; 1 fasc 24 cm.

Mécanismes électroniques en Chimie organique, par Marc Julia. Préface de Marcel Delépine. Nouveau tirage. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Traité de Mécanique céleste, par F. Tisserand. Tome I. *Perturbations des planètes d'après la méthode de la variation des constantes arbitraires*, nouveau tirage. Tome II : *Théorie de la figure des corps célestes et de leur mouvement de rotation*, nouveau tirage. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 2 vol. 24 cm.

Les Congrès et Colloques de l'Université de Liège. Volume 18 : *Métabolisme et synthèse des acides désoxyribonucléiques.* Colloque international tenu à l'Université de Liège du 27 au 30 septembre 1959. Liège, Université, 1960; 1 vol. 24 cm.

Notions de Cytlogie et d'Histologie, par Maurice Chèvremont. Réimpression. Liège, Éditions Desser, 1960; 1 vol. 24 cm.

Analyse dimensionnelle, par Julio Palacios. Traduit de l'espagnol par Jean Prévot. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

L'essentiel des Mathématiques, par Charles Viatte. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 18 cm.

Théorie de la dimension dans les anneaux de polynomes, par Paul Jaffard, in *Mémorial des Sciences mathématiques*, fasc. CXLVI. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Contribution à l'étude de l'instabilité en freinage des véhicules automobiles, par Jean Odier, in *Journal des Ingénieurs de l'automobile*, numéro spécial, t. XXXIII, n° 10, octobre 1960; 1 fasc. 27 cm.

Human sex control. A new approach, by Wang Chyan-Tzaw, Chen Hwa-Ye, So Some Jame. Taipei, Taiwan, Chine, Fushan publishing Works, 1960; 1 vol. 18,5 cm.

Prehistory of the matjes river rock shelter, by J. T. Louw. Thèse, in *National Museum Bloemfontein*, Memoir n° 1, 1960; 1 vol. 25 cm.

Sistematicas y nomenclatura de las aves fororracoideas del plioceno argentino, por Bryan Patterson, Jorge L. Kraglievich, in *Publicaciones del museo municipal de ciencias naturales y tradicional de mar del Plata*, vol. 1, n° 1, 1960. Mar del Plata, Argentina, Comision municipal de cultura, 1960; 1 fasc. 23 cm.

La sensation crée la vie, par Charles-Léopold Mayer. Deuxième édition revue et augmentée, Paris, Librairie Marcel Rivière 1960; 1 vol. 22,5 cm. (présenté par M. Robert Courrier).

Publications de l'*Institut de Recherches de la Sidérurgie* (IRSID), série A, nº 187, 1960; *Pyrolyse de la calcite et de la dolomie dans l'azote et le gaz carbonique et recarbonatation des oxydes obtenus*, par ALBERT RICHER, Paris; 1 fasc. 27 cm.

Sur les paléosols du Haouz de Marrakech et leur importance agronomique, par J. CONCARET, PH. MAHLER. Extrait du Procès verbal de l'*Académie d'Agriculture de France*, séance du 15 juin 1960; 1 tirage à part, 21 cm.

Extraits de l'*Agronomie Tropicale*, nº 3, mai-juin 1960 : *Sols et groupements végétaux de la zone littorale de Guinée dans leurs rapports avec la riziculture. I. L'île du Kabak*, par H. JACQUES-FÉLIX, R. CHEZEAU. *Sur l'orientation différente des processus d'humification dans les sols bruns des régions tempérées et les sols ferralitiques des régions équatoriales*, par G. BACHELIER. Paris; 2 fasc. 27 cm.

Classement des agents de surface. Paris, Comité international de la Détergence, Commission internationale de Terminologie, 1960; 1 fasc. 21,5 cm.

Extraits de la *Revue de Pathologie végétale et d'Entomologie agricole de France*. Tome XXIX, nº 4, 1950 : *Des relations entre les attaques d'*Agrilus biguttatus *Fab. et certains cas de dépérissement des chênes*, par CLÉMENT JACQUIOT. Tome XXX, nº 4, 1951 : *La maladie de l'encre du chêne rouge* (Quercus Borealis *Michx*), par L. BARRIÉTY, CLÉMENT JACQUIOT, C. et M. MOREAU. Tome XXXIII, nº 2, 1954 : *La graisse du chêne*, par CLÉMENT JACQUIOT, R. VINEY. Tome XXXIII, nº 4, 1954 : *Contribution à l'étude des poches à Kino des eucalyptus*, par CLÉMENT JACQUIOT, NICOLE HERVET. Tome XXXIX, nº 1, 1960 : *Sur la résistance naturelle du bois de quelques conifères exotiques introduits en France aux attaques de champignons*, par CLÉMENT JACQUIOT, D. LAPETITE. Paris; 5 fasc. 24 cm.

Action sur des tissus végétaux de facteurs naturels produits par des organismes parasites d'arbres, par CLÉMENT JACQUIOT, in *Ann. Biol.*, t. 30, fasc. 7-10, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Importance des recherches de Physiologie en matière forestière, par CLÉMENT JACQUIOT, in *Revue forestière française*, nº 1, 1955; 1 extrait 24 cm.

Observations sur les relations entre la flore des champignons lignicoles et les traitements forestiers en forêt de Fontainebleau, par CLÉMENT JACQUIOT, in *Travaux des Naturalistes de la vallée du Loing*, fasc. 12, 1955; fasc. 24 cm.

Contribution à l'étude de l'organogenèse chez les tissus des végétaux ligneux cultivés in vitro, par CLÉMENT JACQUIOT. 84e Congrès des Sociétés savantes, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Contribution à l'étude de quelques espèces affines de la série des Ignaires. I. Phellinus robutus *Karst.*, P. Hartigii *Allesch. et Schn.*, P. fulvus (*Scop*) *Pat.*, par CLÉMENT JACQUIOT, in *Bulletin de la Société Mycologique de France*, t. LXXVI, fasc. 1, 1960 1 fasc. 24 cm.

Trans-Antartic expedition 1955-1958. Scientific reports. Nº 2 : *A gravity traverse of Antarctica*, by J. G. D. PRATT. Nº 3 : *Seismic soundings across antarctica*, by J.G.D. PRATT. Nº 4 : *Tides at shackleton, Weddell sea*, by J.G.D. PRATT. London, The trans-antarctic expedition Committee, 1960; 3 fasc. 30,5 cm.

Sur la géométrie différentielle d'une fonction non analytique, par A. BILIMOVITCH. Extrait du *Glas*, t. CCXLII, nº 19, 1960. Belgrade, 1960; 1 vol. 24 cm (en langue Yougoslave).

Académie des Sciences de l'U.R.S.S. *Vladimir Athanas'evitch Obroutchev. Biographie et Activités* par EDOUARD MAKAROVITCH MOURZAEV, VLADIMIR VLADIMIROVITCH

OBROUTCHEV, GEORGII EVGEN'EVITCH RIABOUKHIN. Moscou, 1959; 1 vol. 20 cm (en langue russe).

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Mesure absolue de l'activité des émetteurs β au compteur 4 π*, par YVES LE GALLIC, rapport C.E.A. nº 1229. *Extraction du plutonium par formation de sels insolubles*, par M. GAÑIVET, rapport C. E. A. nº 1592. Gif-sur-Yvette, Centre d'Études de Saclay, 1960; 2 fasc. 27 cm.

Maurice de Broglie (1875-1960), par RENÉ LUCAS, extrait des *Annales de Physique*, 13e série, t. 5, 1960. Paris, Masson; 1 fasc. 22 cm.

Partition of Cell Particules and Macromolecules, by PER-ÅKE ALBERTSSON. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

El vacuum-extractor de Tage malmström. Communicacion previa, por A. GARCIA GAMBOA. La Habana, publicado en medicina latina, 1960; 1 fasc. 24 cm.

L'Œuvre d'Euler et la Mécanique des fluides au XVIIIe *siècle*, par GEORGES BOULIGAND, in *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications.* Paris, Presses universitaires de France, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Effort théorique et limites au pouvoir d'unifier, par GEORGES BOULIGAND, in *Dialectica*, vol. 14, nos 2-3, 1960. La Neuveville, Suisse, Editions du Griffon, 1960; 1 fasc. 23 cm.

Travaux de l'Association internationale de Géodésie. Tome 20, publié par PIERRE TARDI. *Rapports généraux et Rapports nationaux* établis à l'occasion de la XIe Assemblée générale, Toronto, 3-14 septembre 1957. Fascicule 5 : *Geoïde.* Paris, Au secrétariat de l'Association, 1958; 1 fasc. 27,5 cm.

La Météorologie. Numéro spécial consacré à la *Météorologie antarctique.* L'Année géophysique internationale en *Terre Adélie.* Paris, Société météorologique de France, 1960; 1 vol. 27 cm.

Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Émile Victor, nº 68. Expéditions arctiques. Résultats scientifiques nº N.V. *Les observations météorologiques de la station française du Groenland* 70°55′ 03″N-40°38′22″W. *Altitude* 2 993 m. *Conditions atmosphériques en surface du* 21 *juin* 1950 *au* 15 *août* 1951. Fascicule 2 : *Études climatologiques et synoptiques*, par BERNARD BEDEL. Paris, Ministère des Travaux publics et des Transports. 1959; 1 fasc. 31 cm.

Id. nº 208 : *Écologie du manchot Adélie*, par JEAN SAPIN-JALOUSTRE. Préface de PIERRE-PAUL GRASSÉ. Paris, Hermann, 1960; 1 vol. 24 cm.

Id. nº 212 : *Contribution of the climatology of Greenland*, by ELISABETH RATZKI, Nº 215 : *Physio-pathologie du froid. Bibliographie* recueillie par JEAN RIVOLIER. Paris. Publications de E.P.F., 1960; 2 fasc. 26 cm (multicopié).

Id. nº 214 : *Glucides et froid*, par JEAN RIVOLIER, GÉRARD LE BIDEAU. Extrait de l'*Alimentation et la vie*, t. XLVIII, nos 1, 2, 3. Paris, Publications de l'E.P.F., 1960; 1 fasc. 24 cm.

Travaux scientifiques, par VICTOR AMBARTSUMIAN. Tomes I et II. Erevan, Publications de l'Académie des Sciences d'Arménie, 1960; 2 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Académie des Sciences du Kazakstan. *Science du Kazakstan soviétique de* 1920 à 1960. Alma-Ata, 1960; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Sur les distorsions des corps élastiques (Théorie et applications), par VITO VOLTERRA et ENRICO VOLTERRA, in *Mémorial des Sciences mathématiques*, fasc. CXLVII. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Centre international de Synthèse. *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications.*

Trois siècles d'hypothèses sur l'origine et la transformation des êtres vivants (1550-1859), par Franck Bourdier. Paris, Presses universitaires de France, 1960; 1 fasc. 24,5 cm.

Extrait de la *Société géologique de France*, 7e série 1959. Tome I : *Quelques aperçus sur la Paléontologie évolutive en France avant Darwin*, par Franck Bourdier, 1 fasc. 27 cm.

Extrait de Pathologie-Biologie, 1960. Volume 8, nos 7-8 : *Diagnostic chimique précoce et rapide de la grossesse*, par B. Ryback et M. Levrier. Paris, Expansion; 1 fasc 27 cm.

République malgache. Ministère des Mines et de l'Énergie. *Atlas des fossiles caractéristiques de Madagascar*, par Maurice Collignon, fasc. VI (*Tithonique*). Tananarive, Service géologique, 1960; 1 vol. 26 cm.

The Role of metal ions in the catalytic action of peptidases. Studies on Carnosinase from Swine Kidney, by Andreas Rosenberg. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Biblioteca medicală. *Epilepsia infantilă*, de A. Kreindler, E. Crighel, I. Stoica. Bucuresti, Editura Academiei Republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Sveriges geologiska undersökning ser. Ba. N : R 21. *Karta över Berggrunden inom västerbottens fjallområde*, av Helge G. Backlund, Percy Quensel à l'échelle de 1/200 000e. 1 pl. 115 × 70,5 cm.

Carte de la végétation de la France. *Montauban*, par Paul Rey, Cavaillé et Feuga. Feuille publiée en 1959 par Henri Gaussen, n° 64, à l'échelle 1/1250 000e, 1 pl. 113 × 74 cm.

FIN DU TOME DEUX CENT CINQUANTE ET UNIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 251.

JUILLET-DÉCEMBRE 1960.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

Pages.

I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES.

Logique mathématique.

Théorie des ensembles.

Théorie des nombres.

Algèbre.

Pages.

Mécanique physique.

Mécanique des fluides.

IV. — GÉOGRAPHIE ET NAVIGATION.

Géographie et navigation.

V. — (A). PHYSIQUE MATHÉMATIQUE ET PHYSIQUE THÉORIQUE.

Physique mathématique.

Physique théorique.

V. — (B). PHYSIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Physique générale.

Chaleur.

Thermodynamique.

Acoustique.

Électricité.

Physique des solides.

Physique corpusculaire.

VI. — CHIMIE PHYSIQUE, CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE, CHIMIE BIOLOGIQUE.

Chimie physique.

Chimie générale.

Chimie analytique.

Chimie minérale.

Chimie organique.

Chimie appliquée.

Chimie biologique.

VII. — GÉOLOGIE, MINÉRALOGIE, PHYSIQUE DU GLOBE, PALÉONTOLOGIE.

Géologie.

Minéralogie.

Géophysique.

Paléontologie.

VIII. — BOTANIQUE, BIOLOGIE VÉGÉTALE, GÉNÉTIQUE.

Botanique.

Taxinomie végétale.

Morphologie végétale.

Biologie végétale.

IX. — ZOOLOGIE, BIOLOGIE ANIMALE, GÉNÉTIQUE.

Zoologie.

Histologie.

Cytologie.

Biologie.

X. — BIOPHYSIQUE ET BIOCHIMIE, TOXICOLOGIE ET PHARMACOLOGIE, MICROBIOLOGIE, IMMUNOLOGIE.

Biophysique.

Biochimie.

Toxicologie.

Immunologie.

XI. — ÉCONOMIE RURALE ET ART VÉTÉRINAIRE.

Économie rurale.

Art vétérinaire.

XII. — PATHOLOGIE ET MÉDECINE.

Pathologie.

Médecine.

II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

Présentations.

Prix et Bourses.

Prix et subventions attribués.

Solennités scientifiques.

III. — AUTEURS.

C

N

S

U

V

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins 55.

159284-61

Imprimé en France.